This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**A propos de ce livre**

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

**Consignes d'utilisation**

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

**À propos du service Google Recherche de Livres**

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274223 8

PAA
Annales

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

*QUATRIÈME SÉRIE.*

1871.

---

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS.
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

---

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIV.

---

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

---

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

---

1871

1104

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

# MÉMOIRE

SUR LES

# RAIES BRILLANTES DU SPECTRE DE L'ATMOSPHÈRE SOLAIRE

ET SUR LA

## CONSTITUTION PHYSIQUE DU SOLEIL;

PAR M. G. RAYET,

Astronome adjoint à l'Observatoire de Paris.

Le Soleil se présente à nous comme une masse sphérique incandescente légèrement aplatie aux pôles et dont la densité moyenne (0,25 de celle de la Terre) n'est guère qu'une fois et demie celle de l'eau. Sur sa surface, on distingue des zones très-lumineuses, *les facules*, et des régions obscures, *les taches;* les facules se trouvent dans toutes les régions du Soleil, les taches sont concentrées au nord et au sud de l'équateur dans deux zones comprises entre 3 et 35 degrés de latitude héliocentrique.

Quelle est l'origine des facules? Quelle est l'origine des taches? Quelle est en un mot la constitution physique du Soleil? Telles sont les questions auxquelles ont successivement essayé de répondre les hypothèses de Wilson, d'Herschel, d'Arago, la théorie de Kirchhoff, et qui vien-

nent enfin de recevoir une solution satisfaisante, grâce aux travaux de MM. Faye et Stoney, et grâce aux observations d'analyse spectrale poursuivies sans relâche depuis le mois d'août 1868, par divers astronomes.

Vers 1852, Arago (1), combinant les hypothèses de Wilson, Bode et Herschell, concevait le Soleil comme formé d'un noyau obscur et solide, d'une température peu différente de celle de la Terre (le Directeur de l'Observatoire de Paris supposait que le Soleil pouvait être habité), enveloppé d'une atmosphère réfléchissante et quelque peu opaque à laquelle succède une atmosphère lumineuse ou photosphère, enfouie elle-même à une certaine distance d'une atmosphère diaphane. Les taches sont produites par des ouvertures correspondantes dans la photosphère lumineuse et dans l'atmosphère réfléchissante, située au-dessous. Les facules sont des parties surélevées de la photosphère. Quant aux protubérances observées pendant les éclipses totales de Soleil, elles s'expliquent par des nuages flottants dans l'atmosphère diaphane qui surmonte la photosphère (2).

Dans ses recherches sur le spectre solaire, publiées en 1861 dans les *Mémoires de l'Académie de Berlin*, et en 1862, dans les *Annales de Physique et de Chimie*, Kirchhoff démontre sans peine l'insuffisance et le peu de probabilité de l'hypothèse compliquée d'Arago, et propose de lui substituer la théorie suivante. Le Soleil est formé d'un noyau liquide et incandescent, surmonté d'une atmosphère gazeuse dont la température, inférieure à celle du noyau, est cependant encore assez élevée pour qu'elle contienne à l'état de vapeurs la plupart des métaux. Le noyau liquide émet une lumière dont le spectre est continu; mais ces rayons de lumière doivent, pour arriver jusqu'à nous, traverser l'atmosphère solaire et subissent nécessairement une

(1) *Astronomie populaire*, t. II, p. 91, et *Notices scientifiques*, t. IV, p. 116.
(2) *Astronomie populaire*, t. III, p. 622.

absorption élective dont la conséquence forcée est l'existence des raies noires du spectre solaire. Le but essentiel de Kirchhoff, celui auquel toute autre considération est en quelque sorte sacrifiée, est en effet l'explication des raies noires de Frauenhofer, en partant du principe de l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants, démontrée pour le sodium, par les expériences de Foucault et Swanu, et généralisée par les recherches de Kirchhoff et Bunsen.

L'atmosphère solaire doit d'ailleurs être le siége de refroidissements locaux donnant lieu à la formation de nuages opaques se développant de bas en haut; la partie inférieure de ces nuages, formée dans une couche où les vapeurs sont très-abondantes, sera nécessairement très-dense; la partie supérieure, formée à une hauteur où les vapeurs sont peu abondantes, sera beaucoup plus transparente. Suivant Kirchhoff, ce sont à ces nuages, ayant la forme d'un tronc de cône, dont la petite base est située vers le noyau solaire, que sont dues les taches : si ces taches sont cantonnées dans une zone déterminée, cela tient à ce qu'il existe sur le Soleil une circulation atmosphérique analogue aux alinés et aux contre-alizés de notre Terre, et que les nuages doivent se former de préférence au point de rencontre du courant équatorial et du courant polaire de retour.

Quant aux facules, elles se produisent lorsque deviennent visibles, à la surface du Soleil, des corps possédant un pouvoir rayonnant ou une température plus considérable que ceux qui les entourent.

Les protubérances pourront, comme pour Arago, être des nuages lumineux flottant dans l'atmosphère solaire.

Cette analyse rapide de la théorie de Kirchhoff montre que les hypothèses du physicien d'Heidelberg sont infiniment plus rationnelles et plus simples que celles du physicien français; en outre, elles donnent une explication facile des raies noires du spectre, de la formation et de la

localisation des taches et enfin des changements rapides de leurs apparences.

La théorie de Kirchhoff soulève cependant quelques difficultés.

La première est relative à la faible densité du Soleil. Comment comprendre que le noyau solaire, qui renferme à l'état liquide des corps ayant, comme les métaux, une densité voisine de 7 ou 8, ait une densité moyenne de 1,5 seulement.

La seconde est relative à la déformation qu'éprouvent les taches, lorsqu'elles marchent vers le bord du Soleil. L'observation montre que, dans ce cas, la pénombre située du côté du centre disparaît complétement, mais que le noyau est toujours compris dans le contour formé par le prolongement de la portion de pénombre encore visible. Dans l'hypothèse de Kirchhoff il devrait, au contraire, arriver des cas où le noyau serait situé en dehors de la pénombre.

Enfin, quiconque a examiné les taches solaires avec une attention soutenue, conviendra que, avec cette transition brusque de l'ombre à la pénombre, et de la pénombre à la surface générale du Soleil, les taches ressemblent bien peu à des nuages.

Les raisons précédentes me portent à croire que la théorie de Kirchhoff, qui a marqué en 1861 un progrès important dans l'étude de la constitution physique du Soleil, doit être aujourd'hui mise de côté et remplacée par les hypothèses dues à MM. Faye et Stoney. J'espère, en effet, montrer dans la suite de ce Mémoire que ces hypothèses expliquent avec précision tous les faits connus.

Pour moi, comme pour MM. Faye et Stoney, le Soleil est formé d'une masse entièrement gazeuse, dont la température décroît du centre à la circonférence, et dans laquelle les corps sont étagés d'après leurs densités de vapeur, les plus lourds vers le centre, les plus légers à la périphérie.

Dans cette masse de gaz s'établissent nécessairement des courants, les uns ascendants, les autres descendants. Les courants ascendants entraînent les vapeurs métalliques à des hauteurs où la température est trop faible pour perpétuer leur existence; ces vapeurs se condensent alors en gouttelettes dont l'ensemble forme des nuages lumineux. La réunion de ces nuages constitue la photosphère qui limite pour nous le Soleil. Les courants descendants, joints à l'effet de la pesanteur, ramènent les nuages vers les couches plus chaudes du centre du Soleil; dans cette chute, les corps se réchauffent et passent de nouveau à l'état gazeux.

Le renouvellement continu de la matière photosphérique permet à la masse entière du Soleil de prendre part à son rayonnement lumineux et calorifique, en sorte que le refroidissement de la masse totale peut être très-lent.

Au-dessus de la photosphère se trouve une zone formée en majeure partie de gaz permanents. Nous lui réservons le nom d'*atmosphère solaire;* c'est elle qui forme, en partie au moins, la couronne des éclipses totales, c'est dans ses couches inférieures que se produisent les protubérances.

Il n'entre point dans notre plan d'exposer ici d'une manière plus complète les théories de MM. Faye et Stoney, mais les notions précédentes étaient nécessaires pour rendre facile l'exposé des recherches, objet de ce travail.

Mon Mémoire se divisera en six parties :

1° Analyse et discussion des observations spectroscopiques des protubérances faites pendant les éclipses totales de Soleil du 18 août 1868, du 7 août 1869, et du 22 décembre 1870;

2° Exposé de la méthode qui permet d'observer en tout temps les lignes brillantes de l'atmosphère solaire;

3° Description du spectroscope employé à l'étude de la lumière solaire;

4° Catalogue et apparence des diverses lignes brillantes de l'atmosphère solaire;

5° Étude de la lumière des taches;

6° Conclusion des recherches précédentes relativement à la constitution physique du Soleil.

## I. — Analyse et discussion des observations spectroscopiques faites pendant les éclipses totales de Soleil des 18 août 1868, 7 août 1869 et 22 décembre 1870.

Les astronomes du siècle dernier et du commencement du nôtre, qui ont observé les éclipses totales de Soleil, ont presque tous signalé ce fait remarquable, qu'au moment où le disque de la Lune recouvre en entier le disque du Soleil, les bords de notre satellite paraissent surmontés de saillies rouges ou roses à formes singulières. Ces apparences, visibles seulement pendant la période de totalité, ont reçu le nom de *protubérances.*

Les protubérances ont pour la première fois été décrites avec détails par Arago et les autres observateurs de l'éclipse totale du 8 juillet 1842; revues lors de l'éclipse du 8 juillet 1851, elles ont enfin été étudiées avec une sagacité remarquable par les astronomes réunis en Espagne à l'occasion de l'éclipse totale du 18 juillet 1860. La question était de savoir si les protubérances ont une existence réelle, soit sur la Lune, soit sur le Soleil, ou si elles ne sont que le résultat d'un phénomène de diffraction produit sur les bords de la Lune.

Les mesures micrométriques faites sur les photographies obtenues à Rivabellosa, par M. Warren de la Rue, les mesures directes de M. Yvon Villarceau, la comparaison des photographies du R. P. Secchi avec celles de l'expédition anglaise, donnèrent la preuve que les protubérances ne sont pas dues à un phénomène de diffraction, qu'elles ont au contraire une existence réelle, et qu'elles sont situées à la surface du Soleil.

Cependant quelques astronomes hésitaient encore à admettre ces conséquences difficiles à concilier avec l'hypothèse de Kirchhoff; il restait d'ailleurs à déterminer la nature physique de ces protubérances. C'est pour fournir de nouvelles preuves de l'existence réelle des protubérances et pour déterminer leur nature à l'aide d'observations au spectroscope, que furent entreprises les expéditions astronomiques envoyées dans l'Inde par l'Angleterre, l'Allemagne et la France, pour observer l'éclipse totale du 18 août 1868.

Des observations spectroscopiques des protubérances ont été faites le 18 août 1868, par le lieutenant Herschel à Iamkhandi, par le major Tennant et M. Janssen à Guntoor, et enfin par moi-même sur la côte est de la presqu'île de Malacca.

Le lieutenant Herschel était pourvu d'une lunette de 13 centimètres d'ouverture, à l'oculaire de laquelle s'adaptait un spectroscope du système d'Huggins, avec lentille cylindrique intérieure et fente; une échelle divisée, placée dans l'oculaire, devait servir de point de repère pour les mesures qu'il pouvait être utile de faire. L'éclipse totale étant arrivée, l'instrument fut rapidement dirigé sur une protubérance, et le lieutenant Herschel reconnut que le spectre de la lumière de ces corps était formé de *trois* lignes brillantes; une raie rouge située entre B et C, probablement au voisinage de C; une raie orangée un peu plus réfrangible que D; une ligne bleue un peu moins réfrangible que F (1).

A Guntoor (latitude nord, $16^{\circ}17'34''$; longitude est de Paris, $5^{h}21^{m}47^{s}$), le major Tennant, qui disposait d'un appareil semblable au précédent, constate l'existence de

(1) Herschel, *On the solar eclipse of* 1868 *seen at Iamkhandi.* (*Proceedings of the Royal Society*, t. XVII, p. 303).

*cinq* lignes brillantes voisines des raies solaires C, D, E, F et G (1).

Dans la même station, M. Janssen, avec des lunettes de 6 pouces d'ouverture et des spectroscopes à vision directe, compte, dans le spectre des protubérances, *cinq* ou *six* lignes très-brillantes rouge, jaune, verte, bleue, violette (2).

Les astronomes de l'Observatoire de Paris s'étaient établis sur la côte est de la presqu'île de Malacca, par 11°43′ de latitude nord et $6^h\,29^m\,5^s$ de longitude est de Paris.

Je disposais, pour l'observation des protubérances, d'un télescope à miroir argenté, parabolisé par les soins obligeants de M. A. Martin; l'instrument avait 20 centimètres d'ouverture efficace et $1^m,20$ de foyer. Le spectroscope à vision directe avait été admirablement construit par M. Duboscq; composé de trois prismes alternés, il donnait une dispersion suffisante, non-seulement pour séparer les deux raies D, mais encore pour faire par instants soupçonner l'existence d'une ligne intermédiaire, et son oculaire avait été combiné de manière à embrasser tout le spectre de B, jusqu'un peu au delà de G. Un chercheur coudé, fixé au télescope, permettait de diriger la fente du spectroscope sur un point déterminé du Soleil.

L'éclipse totale approchant, le spectroscope fut réglé de manière à placer sa fente dans une direction perpendiculaire au très-mince croissant de lumière encore visible. En même temps dans l'ignorance où je me trouvais de l'éclat probable des protubérances, la fente fut un peu ouverte de manière à admettre une plus grande somme de lumière, en conservant toutefois assez de netteté au spectre, pour que les principales lignes de Frauenhofer fussent encore visibles. La

---

(1) Major Tennant, *Report on the indian eclipse* 1868. (*Royal Astr. Society Mémoirs*, vol. VII).

(2) Janssen, *Rapport sur l'éclipse du* 18 *août* 1868. (*Annuaire du Bureau des longitudes* pour 1869 et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* de Paris, t. LXVIII, p. 367).

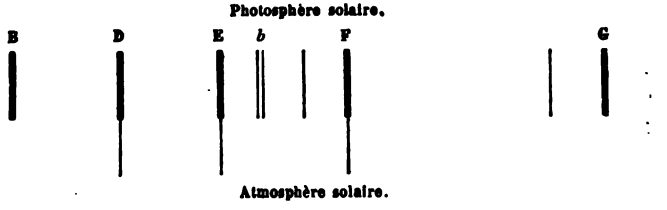
totalité s'étant produite, le spectroscope fut rapidement dirigé sur une protubérance en forme de longue corne de près de 3 minutes de hauteur, qui se montrait avec un grand éclat sur le bord est du Soleil. Le spectre solaire ordinaire, avec son cortége de lignes noires, avait totalement disparu; sur un champ presque obscur se détachaient *neuf* lignes brillantes très-vives et d'une longueur apparente assez grande (1). Ces lignes étaient-elles dues à la lumière des protubérances ou à la lumière de la Couronne, que devait nécessairement traverser dans toute son étendue une fente perpendiculaire aux bords du Soleil? Pour décider entre ces deux origines possibles, je tournai rapidement le spectroscope de 90 degrés pour amener la fente à être tangente au bord du Soleil, et l'instrument fut de nouveau dirigé sur la protubérance. Dans cette nouvelle position, les lignes brillantes furent réduites à une longueur extrêmement faible, répondant à la faible largeur de la corne lumineuse considérée; elles devinrent presque des points lumineux. Dans cette position, comme dans la précédente, la fente coupait toujours la Couronne, et, si les lignes brillantes avaient été dues à la lumière de cette zone, elles auraient conservé une longueur notable. La réduction des lignes à une très-faible longueur démontrait donc qu'elles étaient dues à la lumière des protubérances et non pas à celle de la Couronne.

La fente du spectroscope ayant été replacée perpendiculairement au bord du Soleil, c'est-à-dire dans la direction de l'axe de la protubérance en forme de corne, je retrouvai les neuf lignes brillantes vues un instant auparavant. Toutes ces lignes prenaient naissance au même niveau vers la partie du champ spectral occupé par l'image de la Lune; mais du côté qui répondait à la partie la plus élevée de l'atmosphère solaire, ou au sommet de la protubérance, elles

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 12 octobre 1868.

se terminaient à des hauteurs variables; quelques-unes d'entre elles se prolongeaient au delà de la longueur moyenne par un trait lumineux très-faible. Ces diverses lignes différaient d'ailleurs par leur éclat relatif. Le fac-simile ci-joint (*fig.* 1), d'un dessin fait peu d'instants après l'éclipse, lorsque mes souvenirs étaient très-précis, reproduit l'apparence générale du spectre.

Fig. 1.




D'après la disposition des lignes dans le champ, d'après leur espacement relatif, leur couleur, et enfin d'après la physionomie même de leur ensemble, j'avais assimilé les neuf lignes brillantes de mon spectre aux principales raies de Frauenhofer B (1), D, E, *b*, une ligne inconnue, F et deux lignes du groupe G. Cette estime était imparfaite sans doute; on verra cependant qu'elle n'était pas fort éloignée de la vérité.

L'examen de cette première protubérance étant terminé, je mis la fente sur la grande région lumineuse qui existait à l'ouest du Soleil. Le spectre était cette fois encore formé de lignes brillantes disposées comme dans le premier cas, seulement il n'y avait qu'une seule ligne violette.

L'étude de cette région était à peine entamée, que, les six minutes cinquante-quatre secondes de l'éclipse étant écoulées, le Soleil se montrait de nouveau et faisait disparaître tout phénomène spécial.

---

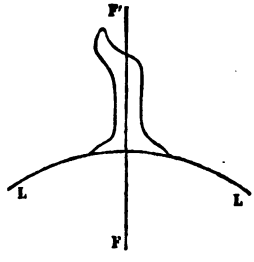
(1) Il y a eu ici une erreur d'estime; la ligne B ne fait pas partie du *spectre des protubérances*, mais on y rencontre la ligne C.

Les observations du lieutenant Herschel, celles du major Tennant, celles de M. Janssen, mes propres remarques s'accordent à indiquer que le spectre des protubérances est formé de quelques lignes brillantes : d'où la conséquence nécessaire, que ces corps, de figures souvent si singulières, sont des amas de gaz incandescents; mais les divers observateurs comptent un nombre variable de lignes. Cette discordance doit tenir à la puissance optique différente des instruments employés dans les diverses stations et probablement aussi à ce que nous avons fait usage de fentes, qui, plus ou moins étroites, laissaient entrer dans le spectroscope une quantité variable de lumière. Les physiciens savent, en effet, fort bien, qu'un tube de Geissler donne un nombre de lignes d'autant plus grand que la fente du spectroscope avec lequel on en étudie la lumière est plus ouverte. Rien donc d'impossible à ce qu'une fente plus étroite ne m'eût pas permis d'apercevoir les lignes très-faibles, qui, dans mon spectre, étaient intermédiaires entre E et F et entre F et G; si de mes neuf lignes on retranche les lignes indiquées comme très-faibles, on retombe en effet sur cinq lignes comme le major Tennant, ou cinq ou six comme M. Jansen. Quant aux observations du lieutenant Herschel, nous savons qu'elles ont été contrariées par les nuages, ce qui suffit certainement à expliquer pourquoi cet observateur habile ne mentionne que trois lignes lumineuses.

Mes observations signalent, en outre, un fait important inaperçu des autres astronomes; dans le spectre de la grande protubérance en forme de corne (*fig.* 2), trois des lignes brillantes les plus vives étaient plus longues que les autres. Au moment de cette observation, la fente FF′ du spectroscope orientée de manière à être perpendiculaire à l'image focale LL′ du bord lunaire, coupait dans le sens de sa grande longueur, c'est-à-dire de haut en bas, l'image de la grande protubérance, et par conséquent ses divers points, en allant de F vers F′, répondaient à des régions de cette protubé-

rance de plus en plus élevées au-dessus de la photosphère solaire. De l'inégale longueur des lignes lumineuses du spectre, résulte donc que, tandis que la base de la protubérance donnait un spectre à neuf lignes brillantes, le sommet donnait un spectre formé de trois lignes seulement; il faut donc admettre que les gaz de la protubérance n'avaient pas le même état physique tout le long de cette immense corne de 3 minutes de hauteur, ou bien que leur composition chimique se simplifiait par la disparition des éléments caractérisés par les lignes courtes à mesure que l'on s'élevait.

Fig. 2.




La différence entre le nombre des lignes que donnait la protubérance en forme de corne du bord est du Soleil et la masse nuageuse de la région ouest est un nouvel indice de cette différence possible de composition chimique.

Depuis le 18 août 1868, les astronomes ont pu examiner par les méthodes spectrales les protubérances de l'éclipse totale du 7 août 1869. Le phénomène, visible dans l'Amérique du Nord, a été étudié avec succès au point de vue physique par M. W. Harkness, professeur de mathématiqes à l'Observatoire naval de Washington.

M. Harkness s'était établi à Des Moines (latitude nord, 46° 36'; longitude ouest, de Paris 95° 35'), dans l'état d'Iova,

(') *Reports on the total solar eclipse of august.*, 7, 1869, publiés par le commodore Sands, p. 62 et 63.

sur la ligne centrale de l'éclipse, avec un spectroscope coudé à un seul prisme monté sur une lunette de 77 millimètres d'ouverture et de $1^m,10$ de distance focale. Il résulte de ses observations faites, la fente du spectroscope étant tangente à l'image du bord solaire, que « la lumière du sommet » des protubérances donne un spectre formé d'un petit » nombre de lignes brillantes; plus bas les lignes deviennent plus nombreuses, celles propres au sommet existant » toujours. Enfin, si la fente est placée sur la base, toutes les » lignes précédentes se montrent, et il y en a encore quelques autres. Je crois, dit M. Harkness, que mes observations indiquent que toutes les protubérances ont à peu » près, sinon exactement, la même constitution, mais que » cette constitution éprouve un changement graduel de la » base au sommet, en sorte que, si la protubérance est examinée avec une fente dont la direction est perpendiculaire » au limbe du Soleil, les lignes brillantes doivent offrir des » longueurs différentes. »

Les observations de M. Harkness sont donc une confirmation importante de mes propres remarques, sur lesquelles il ne peut rester aucun doute.

Quant aux lignes brillantes vues par l'astronome américain, elles sont au nombre de six et ont les longueurs d'onde suivantes :

| Dix-millionièmes de millimètre. | Substances. | |
|---|---|---|
| 6569 | Hydrogène. | C. de Frauenhofer; $H_\alpha$ de Plucker. |
| 5894 | | Ligne voisine de D du sodium. |
| 5293 | Fer. | Ligne très-voisine de E. |
| 5177,5 | Magnésium. | Lignes $b_1$ et $b_2$ non dédoublées. |
| 4860,8 | Hydrogène. | F; $H_\beta$ de Plucker. |
| 4359 | Hydrogène. | Ligne voisine de G; $H_\gamma$ de Plucker. |

Les positions concordent fort bien avec celles que j'avais trouvées en août 1868.

L'éclipse du 7 août 1869 nous donne encore un renseignement précieux, relatif au nombre des lignes brillantes que peut offrir le spectre d'une protubérance. Je lis, en effet, dans une lettre de M. Winlock, citée par M. Lockyer (1) : « J'ai, dit l'astronome américain, vu *trois* lignes » (C, près de D, F) avant et après la totalité, et *onze* pen- » dant la totalité ; huit lignes s'éteignirent instantanément » dès la première apparition de la lumière solaire. »

Les astronomes, qui s'étaient rendus à Oran ou à Cadix pour y observer l'éclipse totale du 22 décembre 1870, n'ont point été favorisés par le beau temps. En Algérie, le ciel était couvert. En Espagne, il y avait des nuages, en sorte qu'aucune observation vraiment intéressante n'a pu être faite. Notons cependant que le lieutenant Brown (2), confirmant mes observations et celles de M. Harkness, a constaté que les sept lignes brillantes du spectre des protubérances présentaient des longueurs différentes.

La position exacte et le nombre des lignes brillantes que l'on peut observer dans le spectre d'une protubérance se trouvent d'ailleurs déterminés par des observations que nous savons aujourd'hui faire chaque jour.

## II. — Méthode qui permet d'observer en tout temps les lignes brillantes du spectre de l'atmosphère solaire.

Les observations d'analyse spectrale, faites pendant la durée de l'éclipse totale de Soleil du 18 août 1868, ayant appris aux astronomes que les protubérances étaient des objets réels appartenant au Soleil et que la lumière de ces corps, composée de rayons d'un petit nombre de réfrangibilités, donnait, après son passage dans un système de pris-

(1) Lockyer, *Comptes rendus du* 27 juin 1870.

(2) *L. Brown, Monthly notices of the* astronomical Society, janvier 1871.

mes, un spectre formé de quelques lignes brillantes, M. Janssen eut immédiatement l'idée que les lignes lumineuses des protubérances devaient être en tout temps visibles sur les bords du Soleil, et qu'il n'était point besoin pour cela de la présence de la Lune devant le disque de cet astre. L'expérience faite dès le lendemain (19 août) fut couronnée de succès, et M. Janssen put revoir à loisir la ligne rouge et la ligne verte remarquées le jour précédent dans le spectre des protubérances; en même temps, il identifia ces deux lignes avec les raies C et F de Frauenhofer (1).

L'important résultat obtenu por le physicien français ne fut connu en Europe que le 26 octobre 1868.

A Londres, M. Lockyer, guidé par les théories de M. Stoney sur la constitution physique du Soleil, cherchait depuis longtemps déjà à observer des lignes brillantes dans le spectre de l'extrême bord du Soleil; soit que l'appareil employé jusqu'alors fût d'un pouvoir dispersif insuffisant, soit par suite de l'omission de quelque précaution essentielle, soit enfin par l'ignorance de ce qu'on devait voir, il n'était, au mois d'octobre 1868, parvenu à aucun résultat; mais ayant eu connaissance, par ma Note du 12 octobre 1868 sur le spectre des protubérances (2), de la position des principales lignes brillantes, cet astronome arrivait dès le lendemain à distinguer nettement trois d'entre elles: la ligne rouge C, la ligne jaune voisine de D, et enfin la ligne F (3).

Le R. P. Secchi, au mois de novembre, et puis moi-

(1) Parmi les diverses lignes des protubérances les lignes rouge et verte sont les seules dont M. Janssen donne la position exacte. La lecture de son Rapport au Bureau des longitudes ou à l'Académie des Sciences (Calcutta, 3 octobre 1868) indique d'ailleurs qu'aucune mesure n'a été faite pendant l'éclipse.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 12 octobre 1868.

(3) *Comptes rendus* du 26 octobre 1868. — « J'avais, dit M. Lockyer, lu la Note de M. Rayet dans la nuit qui a précédé mon observation. »

même, dès que je disposai d'un instrument convenable, nous renouvelâmes l'observation par la seule méthode possible, par celle qu'avait employée MM. Janssen et Lockyer.

Pour voir les raies brillantes de l'atmosphère solaire, le procédé est fort simple et peut être mis en pratique même à l'aide d'une lunette de moyenne grandeur. On commence par former une image nette du Soleil, ayant au moins 5 centimètres de diamètre. Dans le plan de cette image, on place la fente d'un spectroscope à vision directe; la position de cet instrument doit être telle que son axe optique soit dirigé vers le centre optique de l'objectif de la lunette. Le centre optique de l'objectif, le centre optique de la lentille de grandissement, la fente, le centre optique de la lentille collimateur, le centre optique de la lentille objectif de la lunette astronomique avec laquelle on examine le spectre, sont alors en ligne droite. L'appareil ayant été monté dans ces conditions, il suffit de l'orienter de manière à amener l'image du bord du Soleil à se faire sur la fente, pour voir dans le spectroscope se renverser une ou plusieurs des raies du spectre.

Les diverses lignes protubérantielles se voient avec une facilité très-inégale : les plus aisément perceptibles sont les lignes rouge et jaune que l'on obtient sur tous les points du Soleil et par tous les temps, dès qu'il arrive dans la lunette assez de rayons directs pour former une image du Soleil. La ligne verte est encore au nombre de celles qui se renversent presque toujours; cependant, par les ciels brumeux, la vision en est difficile. Quant aux lignes plus réfrangibles, elles ne deviennent visibles que par un ciel très-pur, exempt de brumes ou de poussières de nature à diffuser une quantité notable de lumière.

Nous reviendrons sur ces points.

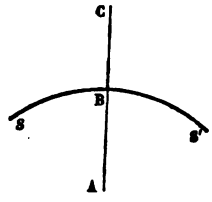
La fente du spectroscope peut occuper, par rapport à *l'image focale* du disque solaire, deux positions principales

différentes. Elle peut être orientée de manière à lui être tangente; elle peut se trouver perpendiculaire aux bords de cette image.

Examinons d'abord les conditions du second mode d'observation avec une fente perpendiculaire au bord de l'image solaire.

Soit, dans le plan de la fente du spectroscope SS' (*fig.* 3),

Fig. 3.




le bord apparent du disque solaire et ABC la position de la fente. Considérons deux portions de cette fente petites et très-voisines du point B. La portion AB de la fente située à l'intérieur du disque est éclairée : 1° par les rayons émis par la photosphère solaire et concentrés par l'objectif; soit $I_p$ leur intensité; 2° par les rayons provenant de la masse entière du Soleil, photosphère et atmosphère et diffusés, réfléchis ou réfractés par les particules des atmosphères solaires ou terrestres; soit $I_d$ leur intensité.

La portion BC de la fente qui coupe l'image de l'atmosphère solaire est éclairée : 1° par les rayons émis par la portion lumineuse de l'atmosphère solaire et dont nous désignerons l'intensité par $I_a$; 2° par une lumière diffuse ayant même origine que celle qui tombe sur la portion AB de la fente et à très-peu de chose près égale à cette dernière, puisque les portions considérées de la fente sont voisines.

La différence absolue d'éclairement entre les portions AB et BC de la fente est donc égale à la différence $I_p - I_a$ entre la lumière propre de la photosphère et la lumière propre de l'atmosphère solaire (ceci sera tout à fait exact

pour deux portions égales de la fente de faible longueur et se touchant en B). Comme la lumière de la photosphère est beaucoup plus intense que la lumière de l'atmosphère, il en résulte que, dans le champ de l'oculaire du spectroscope, le spectre répondant à la partie AB de la fente doit être infiniment plus lumineux que celui qui répond à la portion BC de cette même fente.

L'observation montre qu'il en est en effet ainsi. Le spectre de l'image de la photosphère solaire est d'un très-vif éclat; le spectre de l'atmosphère solaire est beaucoup moins brillant. La ligne de séparation des deux spectres est d'ailleurs très-nette si la fente est rigoureusement au foyer de l'objectif et si ce dernier est achromatique; elle est diffuse si l'une ou l'autre de ces conditions ne sont pas remplies.

Quant à l'éclat relatif $\frac{I_p + I_d}{I_e + I_d}$ des deux spectres, il est d'autant plus grand, que la quantité de lumière diffuse est plus faible. L'éclat relatif des deux parties du champ mesure en quelque sorte le degré de transparence et de pureté du ciel.

Les lignes noires du spectre solaire sont visibles dans l'une ou l'autre partie du champ, et, si la fente est propre, elles sont toujours dans le prolongement rigoureux les unes des autres; il n'y a entre les deux spectres d'autre différence que celle qui provient d'une illumination très-grande dans un cas, faible dans l'autre.

Toutefois les lignes qui répondent aux lignes brillantes des protubérances s'affaiblissent progressivement avant d'arriver à la portion du champ qui correspond à la limite de la photosphère, et un peu avant d'arriver à cette limite, elles sont devenues brillantes. La ligne brillante se prolonge d'ailleurs d'une quantité variable dans le spectre de l'atmosphère solaire, en sorte que le spectre de la photosphère paraît surmonté de flammes rouges, jaunes, vertes et violacées.

La longueur de ces diverses lignes est différente. La ligne rouge C est toujours la plus longue, la ligne D et la ligne F ont une étendue à peu près égale; les autres lignes, si on les voit par ce procédé, sont extrêmement courtes.

Une circonstance qu'il faut remarquer, c'est que la longueur apparente des lignes dépend de la largeur de la fente. Si la fente est ouverte à environ $\frac{1}{2}$ millimètre, l'œil, tout à fait ébloui par la clarté du spectre direct du Soleil, ne voit aucune ligne brillante; si l'on ramène la fente à environ 0,3 de millimètre, les lignes commencent à apparaître et sont très-courtes; si l'on serre encore un peu, elles s'allongent et atteignent bientôt un maximum de longueur qui dépend de la position de la fente sur le disque solaire; il y a, en effet, des points où les lignes sont toujours très-courtes, et d'autres où elles ont une longueur considérable.

Ces variations de longueur, remarquées dès l'origine par MM. Janssen et Lockyer, pourraient sans aucun doute donner un moyen d'étudier, à l'aide de coupes successives, la figure des protubérances; mais les profils ainsi déterminés ne peuvent être que grossiers, car les lignes brillantes ont la forme d'un fer de lance terminé par une pointe très-aiguë, dont l'extrémité vraie m'a toujours paru impossible à saisir avec précision. Une des extrémités empiète d'ailleurs d'une quantité notable sur le disque du Soleil, en sorte que, par cette méthode, on serait inévitablement conduit à donner aux protubérances une hauteur supérieure à leur hauteur réelle.

La méthode d'exploration de l'atmosphère solaire par une fente perpendiculaire au bord du limbe est très-fatigante pour l'œil et ne m'a jamais donné de résultats bien remarquables; je lui préfère beaucoup la méthode que j'ai employée dès l'origine et qui consiste à placer la fente tangentiellement au limbe du Soleil (1). On ne reçoit ainsi

(1) Le lieutenant Herschel trouve aussi que cette disposition est la plus

dans l'instrument que la lumière diffuse et les rayons provenant directement de l'atmosphère solaire; l'œil, moins ébloui, conserve une bien plus grande sensibilité et se trouve capable de saisir des phénomènes beaucoup plus délicats. Dans ces circonstances, on est facilement maître d'étudier telle ou telle région de l'atmosphère solaire, et cela a une importance considérable, car les phénomènes sont loin d'être les mêmes à toutes les hauteurs.

Quant à l'apparence des lignes brillantes, examinées avec une fente tangente, elle est la suivante. Le fond du champ est formé par le spectre à lignes noires de la lumière diffuse, et les lignes lumineuses le traversent sur une longueur plus ou moins grande; très-brillantes vers le milieu, elles se terminent en fer de lance par des pointes très-aiguës.

Les lignes lumineuses, souvent assez étendues pour traverser toute la largeur du champ, offrent sur leurs longueurs des régions très-brillantes et d'autres beaucoup plus faibles; en sorte que, si on les examine avec une fente qui ne soit pas très-étroite, elles offrent l'apparence d'une série de fuseaux mis bouts à bouts (*fig.* 4). Cette physio-

Fig. 4.

nomie, souvent décrite soit par le R. P. Secchi, soit par

favorable pour obtenir une bonne vision des lignes brillantes (*Proceedings of the Royal Society*, t. XVII, p. 507).

M. Lockyer, soit par moi-même, s'observe sur toutes les lignes et surtout sur la ligne C ou les lignes plus réfrangibles que F, que la faiblesse de leur lumière engage en général à regarder avec une fente un peu large. Il est d'ailleurs facile de constater que ces renflements se correspondent dans les diverses lignes.

L'emploi d'une fente orientée tangentiellement aux bords de l'image du disque solaire, et que l'on peut placer à une distance plus ou moins grande de ce bord, permet d'étudier par coupes horizontales successives les appendices lumineux qui font saillie au-dessus de la photosphère. Par la considération de la longueur des lignes brillantes jointe à la mesure de la distance de la fente au bord apparent du Soleil, on pourrait obtenir le profil géométrique de ces saillies ou protubérances. Ce procédé me paraît peu exact. En ouvrant beaucoup la fente on arrive d'ailleurs, ainsi que l'a montré Zœllner, à voir distinctement les protubérances elles-mêmes, ou du moins une de leurs images ; l'image rouge est la plus facile à obtenir.

Dans les études de spectrométrie chimique, lorsqu'on veut chercher les lignes brillantes qui résultent de la vaporisation d'une substance, on se borne à diriger le collimateur du spectroscope vers la flamme, en sorte qu'un point de la fente est éclairé par des rayons de lumière qui proviennent de toutes les régions de cette flamme, et, par suite, le spectre résulte de l'effet d'une sorte de lumière moyenne. Dans les recherches de spectroscopie astronomique, la fente du spectroscope est exactement placée au point où se forme une image réelle du corps dont on étudie la lumière; chaque élément de la fente est ainsi éclairé par des rayons qui viennent d'un point parfaitement déterminé de ce corps, en sorte que, si ce point émet une lumière de composition particulière, la série des images prismatiques de l'élément correspondant de la fente possédera un caractère spécial. C'est ainsi que les points de la fente

sur lesquels existe l'image d'une protubérance donnent une ligne brillante rouge, une ligne brillante jaune et une ligne brillante verte, dont les longueurs sont précisément égales à la longueur de la section que la fente fait dans l'image de la protubérance. En particulier, la ligne rouge est identique à une image de la portion de la protubérance visible à travers la fente, pour un observateur pourvu d'un verre monochromatique de la couleur de la raie C. Si la fente est très-étroite, on ne voit qu'une très-faible portion de la protubérance; mais, en l'élargissant, on peut arriver à la voir dans son entier.

Il faut remarquer qu'en ouvrant la fente on introduit dans le spectroscope, en même temps que la lumière d'une plus grande partie de la protubérance, une quantité de plus en plus grande de lumière diffusée ou réfractée par l'atmosphère solaire, en sorte que cette dernière devient bientôt assez vive pour effacer l'image de la protubérance. C'est à cause de ce fait que les protubérances ne sont facilement visibles qu'avec leurs rayons rouges C ou verts F, qui sont placés dans une région peu lumineuse du spectre.

Les conditions les plus avantageuses pour la réussite parfaite de l'expérience sont l'emploi d'une image solaire de petit diamètre, afin qu'une fente peu ouverte puisse contenir la protubérance entière, et l'usage de prismes très-dispersifs pour étaler beaucoup, et, par suite, pour diminuer, dans une grande proportion, la lumière étrangère à la protubérance.

Les procédés précédents, en permettant de voir les protubérances, donnent le moyen de constater que les renflements des lignes brillantes correspondent toujours au milieu d'une de ces apparences.

Les lignes brillantes des protubérances, quelle que soit leur réfrangibilité et leur degré d'intensité, se montrent *toujours*, si l'on observe avec un appareil bien réglé, *parfaitement droites et sans déviation aucune d'un côté ou*

*de l'autre*. Il ne m'a jamais été donné de vérifier les phénomènes si bizarres de distorsion et de déplacement que M. Lockyer signale dans plusieurs de ses Communications, ou du moins, toutes les fois qu'ils me sont apparus, j'ai pu constater la cause perturbatrice qui les produit.

Comme M. Lockyer déduit de ces phénomènes des conséquences importantes sur la vitesse des courants gazeux de l'atmosphère solaire, il ne sera pas inutile de discuter ici les causes qui peuvent l'avoir induit en erreur.

En premier lieu, M. Lockyer signale que la raie F n'occupe pas exactement la position de la ligne noire de Frauenhofer, qu'elle est transportée d'une petite quantité vers la partie la moins réfrangible du spectre, et qu'elle est bordée d'une ligne sombre du côté du violet. Cette apparence est naturelle, car la ligne F est en réalité une ligne double formée de la ligne de l'hydrogène et d'une ligne un peu plus réfrangible du fer. Au bord du Soleil la ligne F de l'hydrogène se renverse et la ligne du fer devient un peu diffuse, en sorte que l'intervalle que, sur le disque solaire, on peut distinguer entre les deux lignes s'efface, et que F paraît bordé d'une bande noire du côté du violet. De cette apparence peut, je crois, naître l'idée d'un transport.

Enfin — et c'est ici la plus importante des observations de M. Lockyer — cet astronome a vu la ligne F prendre parfois une forme courbe comme si, sur une portion de sa longueur, elle se trouvait transportée de une ou deux fois son épaisseur. De ce déplacement ou plutôt de ce changement partiel de réfrangibilité, M. Lockyer a conclu la vitesse de translation de la masse d'hydrogène incandescent qui donne naissance à cette ligne. Suivant une Note parvenue à la Société royale de Londres, le 8 juillet 1869, et publiée en novembre de cette même année (1), cet astronome

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XVIII, p. 74.

aurait pu observer des masses d'hydrogène se déplaçant avec les vitesses extrêmes suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Mouvement vertical, | 40 milles par seconde... | = 64 kil. |
| Mouvement horizontal, | 120 » ... | = 163 kil. |

De pareilles observations, lorsqu'elles n'ont pu être vérifiées ni par le R. P. Secchi, ni par moi, peuvent-elles être admises, ou bien y a-t-il des motifs de les rejeter comme entachées d'erreurs? C'est ce qu'il importe d'examiner.

Il est sans doute impossible de connaître avec certitude les vitesses que peuvent prendre les masses de gaz mises en mouvement par les différences de température entre deux points voisins de l'atmosphère solaire, ou par les phénomènes chimiques dont cette masse gazeuse est le siége, mais on peut néanmoins trouver une limite que ces vitesses ne peuvent dans aucun cas dépasser.

Les phénomènes chimiques nombreux et complexes qui se produisent dans la masse solaire doivent se traduire par des différences de température entre les divers points par des dégagements ou par des condensations de gaz; on ne peut, dans l'état actuel de nos connaissances, en concevoir une manifestation plus large. Des dégagements de gaz ou des condensations établissent de suite des différences de pressions entre les points voisins, et c'est en vertu de cette différence de pression que les gaz comprimés s'écouleront vers les régions voisines pour y remplir le vide relatif qui s'y produit. Des différences de température produiront le même effet, car des gaz échauffés augmentent de tension, et des gaz refroidis voient diminuer la réaction qu'ils exerçaient sur les parties voisines.

On ne peut donc assigner aux mouvements des gaz solaires d'autre cause que des différences de pression, et le cas où les différences de pression donneront au mouvement

des gaz la vitesse la plus grande sera évidemment celui où le gaz comprimé s'écoulera dans le vide. Les formules de Bernoulli sur l'écoulement des gaz s'appliquent facilement à ce problème. On a, en effet, pour un gaz à la température $t$ qui s'écoule dans le vide,

$$V = \sqrt{2G\,\frac{13,6 \times 0,76}{0,0013}} \times \sqrt{\frac{1+\alpha t}{\delta_0}};$$

G intensité de la pesanteur à la surface du Soleil;
$\alpha$ coefficient de dilatation du gaz;
$t$ température du gaz;
$\delta_0$ densité du gaz à zéro.

En appliquant cette formule au cas de l'hydrogène s'écoulant dans le vide à la surface du Soleil, on a, pour la vitesse en une seconde,

$$V = 2070 \text{ mètres} \sqrt{\frac{1+\alpha t}{\delta_0}}.$$

Les calculs faits, on arrive aux résultats numériques suivants :

*Vitesse d'écoulement de l'hydrogène dans le vide à la surface du Soleil.*

| Température du gaz. | Vitesse par seconde. |
|---|---|
| 0° | 7892 mètres. |
| 1000° | 17036 » |
| 2000° | 21352 » |
| 3000° | 27315 » |

Les conditions d'écoulement d'un gaz à la surface du Soleil sont certainement différentes de celles que suppose la formule de Bernoulli. Néanmoins, les nombres précédents, plutôt trop forts que trop faibles, car, dans la réalité, les gaz ne s'écoulent pas dans le vide, donnent, suivant une remarque de M. Wolff, une idée de la grandeur des vi-

tesses avec lesquelles les gaz peuvent se mouvoir dans le Soleil, et on voit qu'il est difficile, impossible même, que cette vitesse dépasse 30 kilomètres par seconde.

En forçant les résultats autant qu'il est possible de le faire, nous n'arrivons donc qu'à la moitié ou au sixième des viteses observées par Lockyer.

Il me semble qu'il y a dans ce fait une raison suffisante pour faire rejeter tout ce que M. Lockyer a écrit sur les changements de réfrangibilité des lignes du spectre observés dans l'intérieur des taches ou dans l'atmosphère solaire. Il y a sans doute un changement de réfrangibilité dans les lignes du spectre d'une tache provenant des mouvements de la matière qui forme les taches, mais ce changement est beaucoup trop petit pour être mesuré avec les spectroscopes dont nous pouvons disposer.

Le mode de construction du spectroscope de M. Lockyer, mode qui nous est connu par le Mémoire de cet astronome, inséré dans le tome CLIX des *Transactions philosophiques*, explique les illusions de cet observateur. L'appareil de M. Lockyer se compose de sept prismes de flint lourd, de 45 degrés, montés à demeure sur une plaque épaisse de cuivre, et susceptibles de tourner seulement autour de leur axe afin d'être mis au minimum de déviation. Aucun déplacement du prisme sur la plaque n'est possible. La lunette pour examiner le spectre est fixée en un point déterminé du support des prismes et peut seulement tourner autour d'un axe voisin de son objectif. Il résulte évidemment de cette construction que, pour regarder l'une ou l'autre extrémité du spectre, il faut placer la lunette obliquement par rapport à la direction des rayons lumineux dont on cherche l'image; or l'expérience journalière m'a prouvé que, dans ces conditions de dissymétrie de la vision, le moindre défaut dans l'objectif ou dans l'oculaire se traduisait par une duplication des lignes brillantes ou *par une distorsion* de ces lignes. Ces phénomènes singu-

liers disparaissaient d'ailleurs aussitôt que l'appareil se trouvait dans les conditions normales.

La fente dont les lèvres, loin d'être les intersections de deux plans, sont souvent deux surfaces cylindriques, peut aussi intervenir par de doubles réflexions dans la duplication et le déplacement des raies.

Enfin, n'est-ce pas faire un abus des prismes que d'employer sept prismes, plus un prisme à vision directe formé de cinq prismes alternes ? est-il possible que ces vingt-quatre surfaces soient assez mathématiquement planes pour n'introduire dans la vision du spectre aucun trouble ? Je ne le crois vraiment pas.

C'est du reste l'opinion du R. P. Secchi, que nombre des particularités vues par M. Lockyer seul peuvent être des erreurs d'observation. Voici comment s'exprime à ce sujet le savant directeur de l'Observatoire du Collége Romain. « Il pourrait bien se faire que tous ces mouve-» ments et ces changements de réfrangibilité des raies, que » M. Lockyer dit avoir observés, fussent des illusions. J'ai » vu fréquemment des mouvements semblables se traduire » sant quelquefois par une duplication de la raie, mais je les » ai attribués à l'agitation de notre atmosphère et à la cha-» leur solaire agissant sur la fente, qui peut bien produire » des déviations accidentelles des rayons. Ordinairement, » ces phénomènes disparaissent en mettant bien au foyer » l'appareil. »

Pour terminer ces généralités sur les lignes brillantes de l'atmosphère solaire, il me reste à discuter l'existence d'une couche dans laquelle on obtiendrait un spectre continu sans lignes noires et sans lignes brillantes. C'est le R. P. Secchi qui, le premier, a indiqué que, sur les bords du Soleil, et par suite dans son atmosphère, il y a « un » filet très-mince où un grand nombre de raies de Frauen-» hofer, et parfois toutes les plus faibles, disparaissent. »

Il est incontestable que, si dans une région du Soleil où

existe une protubérance contenant des vapeurs incandescentes de sodium, par exemple, on promène lentement la fente du spectroscope de l'intérieur du disque vers l'extérieur, on devra, par simple raison de continuité, trouver une région où les lignes du sodium, qui sont noires sur le disque et brillantes dans l'atmosphère, auront totalement disparu; cela est nécessaire, car, lorsque les lignes sont noires, cela signifie que le pouvoir absorbant de l'atmosphère pour les lignes D est supérieur au pouvoir émissif des vapeurs incandescentes de sodium. Dans le cas des lignes brillantes, c'est au contraire le pouvoir émissif qui se trouve supérieur au pouvoir absorbant. Entre les deux positions, il y a nécessairement une situation moyenne dans laquelle le pouvoir émissif égale le pouvoir absorbant et où la double ligne D aura disparu.

Le même raisonnement s'applique aux lignes de l'hydrogène, du magnésium, du nickel, du fer et du baryum, que l'on est susceptible de voir lumineuses dans le spectre de l'atmosphère solaire.

On doit donc, en promenant la fente du spectroscope sur les bords du disque du Soleil, trouver une position où les raies du sodium disparaissent, une position où les lignes du magnésium disparaissent, etc. Il en est effectivement ainsi, mais le phénomène est fort difficile à observer : il faut pour cela que l'air soit parfaitement calme et transparent.

J'ai pu, dans des circonstances très-favorables, constater la disparition d'une vingtaine de lignes brillantes, mais je n'ai jamais été assez heureux pour voir s'évanouir *toutes* les raies les plus faibles. Je crois que cette prétendue disparition tient à ce que, lorsque la fente est très-proche du bord solaire, il y a dans les images une telle agitation que la vision nette devient très-difficile et très-fatigante; cette difficulté de vision serait pour moi la cause de la non-observation des lignes noires les plus délicates. D'un autre

côté, la suite de ce Mémoire donne des preuves expérimentales et théoriques de ce que les diverses vapeurs incandescentes qui existent dans l'atmosphère solaire sont loin de s'y élever à la même hauteur, en sorte que la disparition des lignes qui leur sont propres doit s'effectuer pour des positions différentes de la fente.

La divergence entre l'opinion du R. P. Secchi et la mienne est que, suivant lui, il y a une position particulière de la fente pour laquelle un grand nombre de lignes noires du spectre disparaissent; tandis que, d'après moi, cette disparition ne porte que sur un nombre limité de lignes et ne se produit pas sur toutes les lignes pour la même position de la fente. Les observations de l'astronome romain prouveraient qu'il existe dans l'atmosphère solaire des vapeurs incandescentes d'un grand nombre de substances, tandis que, suivant moi, il n'y aurait que celles du petit nombre des corps dont la présence est signalée par les quelques lignes brillantes du spectre des protubérances.

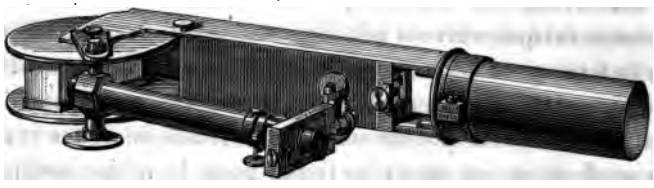
## III. — Description du spectroscope employé a l'étude de la lumière solaire.

Le spectroscope spécial que j'ai employé à l'étude de la lumière de l'atmosphère solaire a été construit de manière à obtenir une dispersion considérable, tout en n'employant qu'un petit nombre de prismes, et à réaliser en même temps les conditions théoriques nécessaires pour obtenir le spectre le plus pur possible.

Mon spectroscope se compose essentiellement d'une fente étroite, suivie d'un collimateur, de trois prismes très-dispersifs mobiles sur un plateau en cuivre bien dressé, et d'une lunette astronomique pour voir les raies. L'ensemble de l'appareil est dessiné dans la *fig.* 5, qui en montre la perspective. On voit immédiatement que le spectroscope est coudé et que les rayons de lumière, après les trois ré-

fractions, reviennent presque sur eux-mêmes. Une limite dans la déviation totale m'était d'ailleurs imposée par la nécessité de monter l'appareil sur le grand équatorial de l'Observatoire de Paris et de laisser à l'observateur une place suffisante pour sa tête.

Fig. 5.



Chacune des parties de l'appareil doit faire l'objet d'une description spéciale.

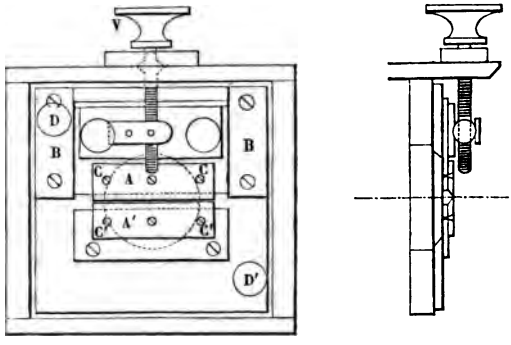
1° *Fente.* — Les fentes employées dans les spectroscopes sont presque toujours en cuivre, métal facile à travailler, mais dont l'emploi présente plusieurs inconvénients.

Quelles que soient les précautions avec lesquelles l'instrument est manié, des grains de poussière s'introduisent nécessairement entre les deux lèvres de la fente, et celle-ci doit être soumise à des nettoyages fréquents. Dans ces nettoyages, on promène tout le long de la fente les grains de poussière qui y avaient adhéré, et, le cuivre étant un métal mou, les lèvres de cette dernière sont bientôt couvertes de stries et émoussées. Si dans les premiers jours, les bords de la fente ont été, comme cela doit être, formés de l'arête vive de l'intersection de deux plans, ils sont bientôt remplacés par des surfaces cylindriques, et la lumière, pouvant se réfléchir plusieurs fois entre les surfaces de ces deux cylindres voisins, la ligne lumineuse unique que l'on avait cherché à obtenir fait place à plusieurs lignes lumineuses voisines. Chacune de ces lignes est l'*origine d'un spectre*, et l'image que l'on obtient dans la lu-

nette est la résultante, non pas d'un spectre unique, mais de plusieurs spectres très-voisins. Dans ces conditions, la pureté de l'image est évidemment diminuée. A la fente en cuivre, nous avons donc substitué une fente en acier ; ce dernier métal présente sur le cuivre l'avantage d'une plus grande dureté et puis les constructeurs ont pour le travailler des méthodes plus parfaites que pour le cuivre. Avec le soin extrême que M. Eichens met à toutes choses, il a su faire pour moi deux lames d'acier à biseau aigu et parfaitement rectiligne. Cette fente, à cause du poli des surfaces, s'encrasse moins qu'une fente de cuivre, et, par suite de la dureté de l'acier trempé, on peut la nettoyer sans crainte d'en diminuer les qualités.

Les deux lames d'acier A et A′ (*fig.* 6) qui forment la

Fig. 6.




fente sont fixées par trois vis chacune sur deux plaques de cuivre C et C′. La plaque C est elle-même prise entre deux longues lames BB qui, taillées en biseau et formant coulisse, la guident dans les petits mouvements de droite à gauche et de gauche à droite, que l'on peut lui donner à l'aide de la vis de rappel V. Par suite de la longueur et du bon ajustement des guides B, par suite aussi de ce que la vis V tire sur la plaque C par l'intermédiaire de deux demi-

sphères, la lame d'acier A dans les petits mouvements qu'elle exécute reste toujours parfaitement parallèle à elle-même. La lame d'acier A′ est, par l'intermédaire des deux vis de la plaque de cuivre C′, placée une fois pour toutes parallèlement à la plaque A.

Enfin, la lame de cuivre DD′ sur laquelle est porté l'ensemble des diverses pièces de la fente peut recevoir de petits mouvements de rotation par suite de coulisses à travers lesquelles passent les vis D et D′. Ces mouvements de rotation ont pour but d'amener la fente à être rigoureusement parallèle aux arêtes réfringentes des prismes.

2° *Collimateur.* — Le collimateur, qui suit la fente, est formé d'une lentille achromatique de 290 millimètres de foyer et de 25 millimètres d'ouverture libre (1). Le tube qui porte cette lentille peut recevoir de légers mouvements d'avant en arrière qui permettent de placer très-exactement la fente au foyer principal de la lentille.

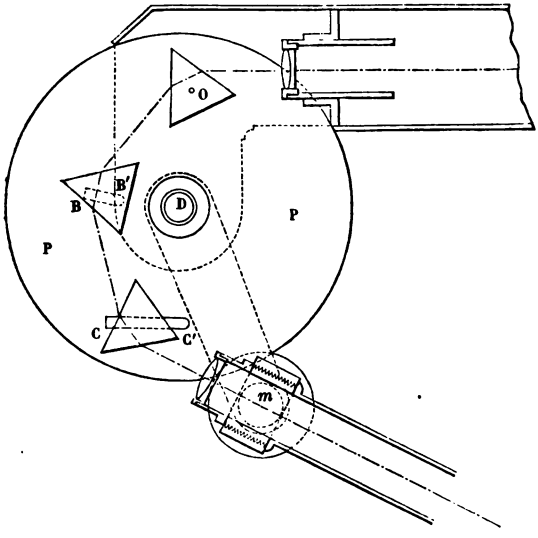
3° *Prismes.* — Les prismes, au nombre de trois, sont placés sur un plateau P circulaire (*fig.* 7) en cuivre parfaitement dressé, de 5 millimètres d'épaisseur et de 93 millimètres de rayon. Ces dimensions permettent de le considérer comme parfaitement rigide. Ce plateau est relié à la fente et au tube, qui permet de placer le spectroscope sur l'équatorial par un tube carré formé de fortes feuilles de cuivre. Pour donner de la symétrie à l'instrument, un plateau P′, semblable à celui qui doit porter les prismes, est fixé à la face opposée du tube quadrangulaire ; enfin, pour assurer d'une manière plus certaine la rigidité du système, les plateaux P et P′ sont réunis à leur centre par un tube creux.

Les prismes sont sertis par leur base dans une boîte

(1) Entre le diamètre et la longueur focale du collimateur il y a le même rapport qu'entre le diamètre et la longueur focale de l'objectif de l'équatorial, en sorte que tous les rayons de lumière qui passent par la fente sont *reçus sur le collimateur.*

triangulaire en cuivre; les trois sommets de ces boîtes sont saillants et forment par suite trois petits pieds. Du centre de la boîte part, en outre, une tige filetée, sur laquelle se meut un écrou. C'est par l'intermédiaire de cette tige, assez longue pour traverser le plateau P, et de l'écrou, que les prismes sont fixés au plateau P, sur lequel ils posent alors par trois points.

Fig. 7.




Le premier des prismes se place au point O (*fig.* 7) dont la position excentrique est choisie de manière que le prisme, étant au minimum de déviation pour les rayons moyens du spectre, celui de ces rayons qui passe par le centre optique du collimateur tombe sur le milieu de la première face réfringente. Ce premier prisme ne peut que tourner sur lui-même.

Le second prisme, indépendamment d'un mouvement de rotation, peut se déplacer parallèlement à lui-même dans une glissière BB′ dirigée vers le centre de la plaque P.

Par suite de ce double mouvement, on peut amener le prisme à être placé dans les rayons à étudier et le mettre ensuite au minimum de déviation. La glissière BB′ porte d'ailleurs une graduation en millimètres, en sorte qu'il suffit de déterminer une fois pour toutes le point où le second prisme doit être placé pour recevoir sur le milieu de ses faces les rayons rouges, jaunes ou bleus réfractés par le premier.

Le troisième prisme est installé comme le second dans une glissière CC′, oblique par rapport à la première.

La matière des prismes est un flint lourd, très-réfringent, mais un peu jaune, fabriqué chez Feil, dans les derniers mois de 1868. Les prismes ont été taillés par les soins de M. Duboscq, et si les faces, éprouvées par les procédés de Foucault, ne sont pas rigoureusement planes, elles atteignent cependant une perfection difficile à dépasser.

Les prismes ont 42 millimètres de hauteur, et leur section est un triangle isoscèle de 44 millimètres de côté et 40 millimètres de base; ils ne sont pas tout à fait équilatéraux.

Le tableau suivant fait connaître l'angle exact de chaque prisme, la déviation minimum et l'indice de réfraction des principales raies du spectre lumineux.

| RAIES DU SPECTRE. | PRISME I. 55°.51′.18″,3. | | PRISME II. 55°.49′.49″,5 | | PRISME III. 55°.54′.7″,6. | | DÉVIATION totale. | INDICE moyen. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Déviation. | Indice. | Déviation. | Indice. | Déviation. | Indice. | | |
| A. ..... | 50°. 1′. 2″ | 1,7038 | 49°.58′.35″ | 1,7037 | 50°. 2′.18″ | 1,7032 | 150°. 1′.55″ | 1,7036 |
| B..... | 50.24. 7 | 1,7081 | 50.20.13 | 1,7078 | 50.27.28 | 1,7079 | 151.11.48 | 1,7079 |
| C..... | 50.37.20 | 1,7105 | 50.33.36 | 1,7103 | 50.40.39 | 1,7103 | 151.50.51 | 1,7104 |
| D..... | 51.14.28 | 1,7174 | 51.10.21 | 1,7171 | 51.17. 7 | 1,7176 | 153.41.56 | 1,7174 |
| E..... | 52. 4.44 | 1,7266 | 52. 0.35 | 1,7263 | 52. 7. 3 | 1,7262 | 156.12.22 | 1,7264 |
| F..... | 52.51. 2 | 1,7351 | 52.46.49 | 1,7347 | 52.53.35 | 1,7347 | 158.31.26 | 1,7348 |
| G..... | 54.23. 8 | 1,7516 | 54.18.48 | 1,7513 | 54.26.58 | 1,7511 | 163. 8.54 | 1,7513 |
| *h*..... ..... | 55.10.53 | 1,7600 | 55. 6.22 | 1,7597 | 55.15.35 | 1,7590 | 165.32.50 | 1,7596 |
| $H_1$..... ... . | 55.48.13 | 1,7665 | 55.48.22 | 1,7670 | 55.53.15 | 1,7665 | 167.29.50 | 1,7667 |
| $H_2$..... | 56. 0.23 | 1,7687 | 55.59.15 | 1,7689 | 56. 4. 2 | 1,7684 | 168. 3.40 | 1,7687 |

Avec le système des trois prismes la différence de déviation de A à $H_2$ ou la longueur du spectre est donc de $18^{\circ},1',45''$.

La comparaison des indices de réfraction précédents avec ceux des flints lourds de Faraday donnés dans le Mémoire de M. Baille montre que les verres de Feil sont plus réfringents que les verres du physicien anglais.

D'un autre côté le coefficient de dispersion $\frac{n_H - n_E}{n_E - 1}$ des divers prismes est :

| | |
|---|---|
| Prisme I..... | 0,0819 |
| Prisme II..... | 0,0827 |
| Prisme III..... | 0,0821 |
| Moyenne..... | 0,0822 |

en sorte que la dispersion est encore plus considérable que celle des flints les plus dispersifs généralement employés par les opticiens.

4° *Lunette astronomique.* — La lunette pour examiner le spectre est formée d'un objectif achromatique de 29 millimètres d'ouverture et d'environ 30 centimètres de distance focale; l'ensemble des pièces qui composent l'oculaire est mobile par l'intermédiaire d'une crémaillière, en sorte que la longueur de la lunette est variable dans une limite correspondante aux différences que la réfrangibilité inégale des rayons rouges et violets introduit dans la distance focale de l'objectif. Le grossissement de la lunette est d'environ 60 fois.

Si toutes les lignes brillantes de l'atmosphère solaire coïncidaient avec des lignes noires de Fraunhofer, leur position exacte pourrait se déterminer sans aucune mesure, car il serait facile de reconnaître celle des lignes d'un groupe qui devient brillante dans le spectre de l'atmosphère; mais certaines de ces lignes, par exemple celle du jaune, ne coïncident pas avec une raie noire, en sorte que leur position

par rapport aux lignes voisines ne peut se déterminer qu'à l'aide de mesures spéciales. Pour faire ces mesures nous avons fait disposer l'oculaire du spectroscope sur le modèle d'un micromètre astronomique. Au foyer principal de l'objectif de la lunette se trouve donc placée une croisée de fils d'araignée, portée par une plaque mobile à l'aide d'une vis micrométrique dont la tête porte un tambour divisé en 100 parties égales; les tours complets de la vis étant d'ailleurs indiqués par un second tambour qui marche d'une division lorsque le premier a marché de 100.

L'oculaire proprement dit, celui avec lequel on regarde la croisée des fils et le spectre, est un oculaire positif de Ramsden porté sur une plaque de cuivre mobile, et peut, par conséquent, être toujours placé rigoureusement au-dessus de la croisée des fils : ceci est une condition indispensable à l'exactitude des pointés.

Pour déterminer la position d'une ligne brillante, on mesure alors à l'aide de la vis micrométrique dans quel rapport cette ligne divise l'intervalle de deux lignes noires dont la longueur d'onde est connue; et puis admettant que dans un petit intervalle la variation de la déviation est proportionnelle à la variation de la longueur d'onde, une simple proportion donne la longueur d'onde de la ligne brillante considérée.

L'ensemble de la lunette astronomique du spectroscope est porté sur un axe de rotation *m* (*fig.* 7) mobile sur lui-même et mobile autour du centre D de la plaque porte-prisme. Des pinces fixent d'une part l'axe de rotation de la lunette sur les bras D*m* et de l'autre ces bras sur la plaque P′ symétrique du porte-prisme. Enfin pour obtenir la stabilité indispensable aux mesures micrométriques un bras à double fourchette se fixe sur la lunette au voisinage de l'oculaire et sur le spectroscope dans le voisinage de la fente.

La lunette astronomique ayant un double mouvement de rotation autour d'un point voisin de son objectif, et ce der-

nier se déplaçant autour du centre de la plaque porte-prisme, on peut toujours la placer sur le prolongement de la direction prise par les rayons rouges, jaunes ou bleus de la lumière après leur réfraction au travers d'un, deux ou trois prismes, suivant qu'on juge convenable de faire usage d'une dispersion plus ou moins grande.

5° *Enveloppe du spectroscope.* — Pour placer les prismes dans un espace obscur et les préserver de toute lumière non introduite par la fente, une chemise de soie doublée à l'intérieur d'une étoffe noire et matte enveloppe, comme dans un sac, toute la partie réfringente de l'appareil, depuis l'extrémité du tube carré du collimateur jusqu'à la partie médiane de la lunette astronomique.

6° *Réglage du spectroscope.* — Le réglage du spectroscope, c'est-à-dire le parallélisme de la fente et des arêtes réfringentes des prismes a été obtenu, une fois pour toutes, en plaçant ces diverses lignes perpendiculairement au plan de la plaque porte-prisme. Dans ce but nous avons placé le spectroscope sur une table solide, et à l'aide de trois vis calantes et d'un niveau d'eau, nous avons, par tâtonnements, rendu la plaque porte-prisme parfaitement horizontale. Ceci fait, un fil à plomb très-court a été disposé aussi près que possible et en avant de la fente, et puis en regardant avec une lunette à court foyer, presque un microscope, le fil à plomb et la fente, on a réglé cette dernière de manière à lui être parallèle. La fente est ainsi devenue verticale et perpendiculaire au plan de la plaque des prismes.

Ce premier résultat obtenu, on a mis un prisme dans la seconde coulisse de la plaque porte-prisme et on s'est étudié à modifier par retouches successives les pieds de ce prisme jusqu'à rendre parallèles l'image directe et l'image réfléchie d'un petit fil à plomb accroché à la plaque symétrique du porte-prisme. Lorsque ce résultat a été obtenu pour les deux faces réfringentes, l'arête du prisme était perpendiculaire à la plaque, et par suite, parallèle à la fente.

Les trois prismes ont été successivement traités de la même manière.

Sans aucun doute ces retouches ont été laborieuses, mais les prismes étant une fois réglés ils le sont toujours et il n'y a pas nécessité d'un réglage nouveau chaque fois qu'on les déplace, comme cela aurait lieu si les prismes avaient été portés par des pieds à vis calantes.

On a d'ailleurs une preuve indirecte de ce que le réglage est sinon rigoureux, mais au moins très-suffisant par la netteté des images que donne l'instrument.

## IV. Catalogue et apparence des diverses lignes brillantes de l'atmosphère solaire.

### § 1. — *Catalogue des lignes brillantes de l'atmosphère solaire.*

Par les méthodes dont les pages précédentes renferment le développement, et à l'aide de notre spectroscope spécial, nous avons, pendant l'année 1869, et surtout dans l'été de 1870, exploré avec assiduité les bords du Soleil. Le tableau suivant renferme le catologue des diverses lignes brillantes dont nous avons constaté l'existence dans le spectre de l'atmosphère solaire; elles ont toutes été vues plusieurs fois et il ne saurait y avoir la moindre erreur sur leur position, qui a été déterminé par des mesures micrométriques.

## *Catalogue des lignes brillantes de l'atmosphère solaire.*

| LETTRES de Frauenhofer ou d'Angstrôm. | NUMÉROS de l'échelle de Kirchhoff. | LONGUEUR d'onde. | SUBSTANCES. | OBSERVATEURS qui les ont signalées ET REMARQUES. |
|---|---|---|---|---|
| C..... | 694,1 | 6561,8 | Hydrogène. | Lockyer, 21 octobre 1868. (*Proceedings of the Roy. Society*, t. XVII, p. 91.) |
| D..... | 1002,8 | 5895,0 | Sodium. | Lockyer, 18 mars 1869. (*Proceedings*, t. XVII, p. 352.) |
| | 1006,8 | 5889,0 | | Rayet, 16 juin 1870. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1336.) |
| | 1016,9 | 5874,0 | | Lockyer, 21 octobre 1868. (*Proceedings*, t. XVII, p. 91.) Secchi, 7 décembre 1868. (*Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1123.) Janssen, 18 janvier 1869. (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 112.) Rayet donne une mesure exacte de la refrangibilité dans les *Comptes rendus* du 8 février 1869, t. LXVIII, p. 320. Le lieutenant Herschel, d'après les mesures qu'il avait faites pendant l'éclipse du 18 août 1868, avait reconnu que cette ligne ne pouvait coïncider avec les lignes du sodium, quoiqu'elle en fût très-voisine. |
| | 1274,3 | 5534,1 | Baryum. | Rayet, 1er août 1870. (*Comptes rendus*, t. LXXI, p. 301.) |
| | 1421,7 | 5370,4 | Fer. | Rayet, 1er août 1870. |
| | 1430,2 | 5362,0 | Fer. | Rayet, 1er août 1870. Dans les *Comptes rendus* du 31 mai 1869, le R. P. Secchi dit qu'il a vu dans l'atmosphère solaire une ligne dont la longueur d'onde serait d'environ 5357. Je présume que c'est la ligne dont la position exacte est donnée ici. |
| | 1474,0 | 5315,9 | Fer. | Lockyer, 8 juillet 1869. (*Proceedings of Royal Society*, t XVIII, p. 76.) Rayet, 16 juin 1870. (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 1336.) |
| | 1515,5 | 5275,0 | | Lockyer, 8 juillet 1869. (*Proceedings of Royal Society*, t XVIII, p. 76.) Rayet, 1er août 1870. (*Comptes rendus*, t. LXXI, p. 301.) |
| | 1567,5 | 5233,4 | Manganèse. | Lockyer, 8 juillet 1869. (*Proceedings*, t. XVIII, p. 76.) Rayet, 1er août 1870. (*C. r.* t. LXXI, p. 301.) |
| | 1613,8 | 5197,0 | | Lockyer, 8 juillet 1869. (*Proceedings*, t. XVIII, p. 76.) Rayet, 16 juin 1870. (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 1336.) |
| $b_1$..... | 1634,1 | 5183,0 | Magnésium. | Lockyer, 18 mars 1869. (*Proceedings*, t. XVII, p. 352.) Secchi, 31 mai 1869. (*Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1243.) Rayet, 16 juin 1870. (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 1336.) |

*Catalogue des lignes brillantes de l'atmosphère solaire.* (Suite.)

| LETTRES de Fraunhofer ou d'Angstrôm. | NUMÉROS de l'échelle de Kirchhoff. | LONGUEUR d'onde. | SUBSTANCES. | OBSERVATEURS qui les ont signalées ET REMARQUES. |
|---|---|---|---|---|
| $b_3$..... ..... | 1648,7 | 5172,0 | Magnésium. | Lockyer, 18 mars 1869. (*Proceedings*, t. XVII, p. 352.)<br>Secchi, 31 mai 1869. (*Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1243.)<br>Rayet, 16 juin 1870. (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 1336.) |
| $b_2$..... | 1653,8 | 5168,3 | Nickel. | Lockyer, 18 mars 1869. (*Proceedings*, t. XVII, p. 352.)<br>Rayet, 16 juin 1870. (*Comptes rendus*, t. LXX, 1336.) |
| $b_1$..... | 1655,7 | 5166,6 | Magnésium. | Lockyer, 18 mars 1869. (*Proceedings*, t. XVII, p. 352.)<br>Rayet, 1er août 1870. (*Comptes rendus*, t. LXX, p, 1336.) |
| | 1867,0 | 5017,6 | | Lockyer, 8 juillet 1869. (*Proceedings*, t. XVIII, p. 76.)<br>Rayet, 16 juin 1870. (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 1336.) |
| | 1870,8 | 5014,2 | Fer. | Rayet, 16 juin 1870. (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 1336.) — Lockyer dans les *Proceedings* (t. XVIII, p. 76) donne une ligne brillante par 1871,5 de Kirchhoff ou 5015,5 de longueur d'onde; je présume que c'est celle dont il s'agit ici et dont il aurait donné une position fautive. C'est peut-être encore cette même ligne que le R. P. Secchi (31 mai 1869) place vers 1900 Kirchhoff. |
| | 2001,5 | 4923,2 | Fer. | Lockyer, 8 juillet 1869. (*Proceedings*, t. XVIII, p. 76.)<br>Rayet, 16 juin 1870. (*Comptes rendus*, t LXX, p. 1336.) |
| F..... | 2080,2 | 4860,6 | Hydrogène. | Lockyer, 21 octobre 1868. (*Proceedings*, t. XVII, p. 91.)<br>Secchi, 12 novembre 1868. (*Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1123.)<br>Janssen.<br>Rayet, décembre 1868. |
| | 2380,2 | 4471,2 | | Rayet, 4 janvier 1869. (*Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 62.) C'est probablement la ligne vue par Herschel aux environs de 2596 de Kirchhoff. *Proceedings* du 16 juin 1869, t. XVII, p. 507. |
| | 2796,2 | 4340,0 | Hydrogène. | Secchi, 23 novembre 1868.<br>Rayet, 4 janvier 1869. (*Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 62.)<br>Lockyer, 18 mars 1869. (*Proceedings*, t. XVII, p. 352.)<br>Herschel, 17 juin 1869. (*Proceedings*, t. XVII, p. 507.) |
| $h$..... | | 4101,3 | Hydrogène. | Rayet, 7 juin 1869. (*Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1321.)<br>Lockyer, 10 juin 1869. (*Proceedings*, t. XVII, p. 454.) |

Le tableau qui précède renferme vingt-deux lignes brillantes. Nous avons indiqué pour chacune d'elles le numéro de l'échelle de Kirchhoff auquel elle correspond et sa longueur d'onde déduite des travaux d'Angström ou de Thalen. On a donc tout ce qui est nécessaire pour l'identification de ces lignes avec les lignes brillantes des métaux ou des gaz lorsque les longueurs d'onde des raies de ces derniers corps auront été déterminées avec une exactitude suffisante. Nous avons également donné dans la colonne des remarques les noms des observateurs qui ont signalé l'existence de ces diverses lignes et la date de la publication; c'est une sorte d'historique de la découverte de chacune d'elles. Il est d'ailleurs bien évident que la découverte de ces lignes s'étant produite dans un temps très-court, chacun des observateurs qui y ont pris part est arrivé à des résultats qu'il croyait absolument nouveaux, quoique obtenus quelques jours auparavant par un autre astronome.

Il y a, par suite des circonstances atmosphériques et par suite des conditions diverses dans lesquelles se produisent les protubérances, une si grande variabilité dans le nombre des lignes brillantes de l'atmosphère solaire que, même après une étude de près de deux ans, on ne peut être certain d'avoir rencontré toutes les lignes brillantes que peut produire le transport à la base des protubérances des diverses vapeurs incandescentes du Soleil. Aussi je ne puis affirmer que la liste des pages précédentes dressée d'après mes seules observations soit absolument complète, et je crois devoir y joindre la nomenclature de quelques lignes signalées par M. Lockyer, le R. P. Secchi ou le lieutenant Herschel. Voici cette nomenclature et quelques remarques qui me paraissent devoir y être jointes.

| NUMÉROS de l'échelle de Kirchhoff. | LONGUEUR d'onde. | SUBSTANCES. | REMARQUES. |
|---|---|---|---|
| 655,0 | | | Cette ligne entre B et C est signalée par le lieutenant Herschel. (*Proceedings*, t. XVII, p. 507.) |
| 1529,5 | 5264,0 | | Voici les termes dont M. Lockyer se sert pour caractériser l'apparence de cette ligne : « L'éclat des lignes brillantes visibles dans le spectre solaire ordinaire est très-variable. J'ai découvert une de celles-ci (1529,5 Kirchhoff) dans la chromosphère en même temps qu'elle était brillante dans le spectre solaire ordinaire. » Lockyer, (*Proceedings*, t. XVIII, p. 75). |
| | | | En ce point du spectre solaire, il existe en effet une région qui, comprise entre deux groupes de lignes noires fortes et très-rapprochées, paraît doué d'un vif éclat; mais il n'y a pas là une ligne brillante de même espèce que les autres. |
| 1989,5 | 4933,4 | Baryum. | Lockyer, 8 juillet 1869. (*Proceedings*, t. XVIII, p. 76.) |
| 2003,4 | 4921,2 | | Lockyer, 8 juillet 1869. (*Proceedings*. t. XVIII, p. 76.) |
| 2031,2 | 4899,3 | Baryum. | Lockyer, 8 juillet 1869. (*Proceedings*, t. XVIII, p. 76.) |
| 2054,0 | 4880,9 | | Lochyer (8 juillet 1869) désigne cette ligne par ces mots : bande ou ligne brillante près de la ligne noire 2054,0 de Kirchhoff. Il me semble que M. Lockyer doit avoir été victime d'une illusion. |

Les travaux de M. Lockyer ajouteraient donc à ma liste des bandes brillantes cinq autres lignes; enfin le lieutenant Herschel aurait pu, dans l'Inde, apercevoir une ligne qui n'aurait encore été vue par aucun observateur d'Europe.

## §2. — *Apparence particulière de diverses lignes brillantes.*

1° *Ligne* C *de l'hydrogène.* — La ligne rouge C se voit avec une facilité extrême sur tout le pourtour du Soleil, même par un ciel brumeux; ceci tient à ce que cette ligne est la plus vive des 4 lignes principales du spectre électrique de l'hydrogène, et aussi à ce qu'elle se trouve dans une région peu lumineuse du spectre solaire.

Avec une fente perpendiculaire au bord solaire, C s'élève

plus haut que toutes les autres lignes brillantes ; elle se termine toujours en pointe à ses deux extrémités de manière à affecter l'apparence d'un fuseau. Parfois il semble que la ligne brillante se prolonge d'une manière notable sur le disque lumineux du Soleil.

Avec une fente tangente au bord solaire, la raie C présente très-fréquemment l'aspect d'une série de fuseaux mis bout à bout ; cette apparence est très-visible lorsque la fente coupe une région où se trouve la silhouetted'une chaîne de protubérances. Le degré d'ouverture de la fente a une grande influence sur le phénomène, car il disparaît lorsque la fente devient par trop étroite.

2° *Ligne* D *du sodium.* — Les lignes du sodium n'apparaissent brillantes que dans des circonstances exceptionnelles, et toujours sur une très-faible longueur. J'ai été assez heureux pour observer le phénomène deux fois, le 16 juin et le 23 juillet 1870 ; chaque fois il a persisté pendant plus d'une heure, en sorte que je crois en bien connaître les particularités.

L'observation du 16 juin a été faite sur le bord sud-ouest du Soleil et dans le voisinage de la partie du bord qu'une grosse tache circulaire allait atteindre dans deux ou trois jours. L'atmosphère était très-transparente quoique quelques nuages vinssent de temps à autre passer devant le Soleil.

Au point examiné il y avait une magnifique protubérance d'environ 3 minutes de hauteur ; sa forme générale était celle d'un tronc de cône (*fig.* 8) reposant par sa grande

Fig. 8.

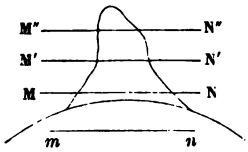
*base sur le bord* solaire. A droite et à gauche des protubé-

rances de faible hauteur, mais fort brillantes, témoignaient qu'une grande activité était concentrée dans cette région du Soleil.

Avec la fente tangente, les lignes C, D''' (voisines des lignes du sodium) et F brillaient d'un éclat inusité; toutes trois présentaient l'aspect de grains de chapelets. En promenant la fente du sommet à la base de la protubérance, je reconnus bien vite, et à ma grande satisfaction, que, pour une certaine position, les lignes D disparaissaient et même devenaient brillantes. Opérant alors avec lenteur, je constatai à plusieurs reprises et à loisir l'existence des phénomènes suivants.

La fente étant en *mn* (*fig.* 9) et empiétant encore sur le disque solaire, les lignes D' et D'' du sodium prennent un aspect baveux et diffus, analogue à celui qui caractérise les lignes noires du spectre du noyau d'une tache du Soleil; cependant l'appareil est rigoureusement au point, car les lignes noires appartenant au calcium et situées dans le jaune ont une grande finesse et une grande netteté.

Fig. 9.




La fente étant en MN auprès, mais en dehors, du bord visible du Soleil, les lignes du sodium sont toujours noires et diffuses. En un certain point, elles paraissent affaiblies; de noires, elles sont devenues grises; il semble qu'elles vont disparaître. A côté d'elles la ligne jaune D''' brille du plus vif éclat.

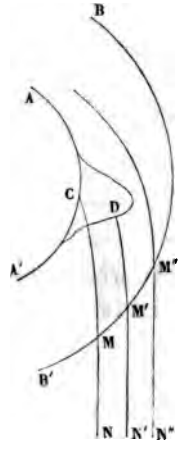
La fente ayant été éloignée du bord et portée en M'N' vers le milieu de la protubérance, les phénomènes changent d'une manière complète. La ligne D''' est toujours très-bril-

lante; les deux lignes D′ et D″du sodium ont complétement disparu sur une partie de leur longueur, et, en déplaçant un peu la fente, on trouve bien vite une position pour laquelle *les deux lignes du sodium deviennent brillantes dans la portion de leur longueur* qui répond au centre de la protubérance.

Enfin en éloignant la fente encore davantage, en la portant jusque vers le sommet de la protubérance, en M″N″, les lignes du sodium redeviennent noires et prennent l'aspect qui convient au spectre de la lumière diffuse du voisinage du Soleil; cependant la fente n'est pas encore sortie des limites de l'atmosphère solaire incandescente, car la ligne D″ est toujours brillante.

La succession des phénomènes précédents s'explique d'une manière facile. Imaginons une coupe du Soleil par un plan contenant son centre, la protubérance, et le milieu de la fente du spectroscope (*fig.* 10). Soit AA′ la couche qui

Fig. 10.




limite le disque apparent du Soleil, CD la partie de la protubérance qui contient des vapeurs incandescentes de sodium, *BB′ la surface* qui limite la portion active et absor-

bante de l'atmosphère solaire; cette dernière surface est évidemment au-dessus du sommet de la protubérance, car on ne saurait admettre que les protubérances s'élèvent dans le vide. De la surface BB′ à la surface AA′ s'étend une atmosphère dans laquelle les vapeurs des divers corps sont rangées dans l'ordre de leurs densités croissantes; vers BB′ se rencontrent les gaz permanents et légers, puis les vapeurs des métaux facilement volatilisables, et enfin à la base, vers AA′, les vapeurs des métaux réfractaires. C'est ce que M. Stoney a parfaitement établi dans son remarquable Mémoire antérieur à août 1868.

Les rayons de lumière qui parviennent à la fente placée dans les positions MN, M′N′, M″N″ ont suivi à travers l'atmosphère solaire des trajets représentés sur la figure ci-jointe par les prolongements courbes des lignes MN, M′N′, M″N″. Les rayons MN se trouvent donc avoir traversé la partie inférieure de l'atmosphère solaire, et, dans cette région, qui doit contenir beaucoup de vapeurs de sodium, les vibrations dont la longueur d'onde correspond aux lignes D′ et D″ auront été éteintes, en sorte que le spectre de la lumière MN doit présenter en noir les lignes de la soude.

Pour les rayons M′N′ qui proviennent de la partie supérieure de la protubérance, ils n'ont traversé que la région supérieure, et relativement froide, de l'atmosphère, dans lesquelles les vapeurs de sodium sont nécessairement plus rares, en sorte que, les vibrations de longueur d'onde répondant à D′ et D″ n'ayant pas été éteintes, le spectre de la lumière M′N′ présentera les deux lignes brillantes du sodium.

Les rayons M″N″, qui forment leur image encore plus loin du bord visible du Soleil, passent au-dessus de la portion de la protubérance qui renferme du sodium incandescent, et leur lumière provient en grande partie de régions du Soleil placées en arrière de la protubérance et situées à un niveau inférieur à celui de son sommet, et où les vapeurs de

sodium ont une grande intensité. Le spectre des rayons M″N″ doit donc présenter les raies noires du sodium.

Tout le mécanisme de cette explication repose sur cette hypothèse, que le courant d'hydrogène incandescent qui s'élève de manière à former, au-dessus du bord lumineux du Soleil, la saillie d'une protubérance, emporte avec lui des vapeurs incandescentes de sodium et que ces vapeurs peuvent être entraînées au-dessus du niveau où, dans les conditions normales, s'arrêtent les vapeurs de ce métal. Il faut noter que, dans une protubérance, les vapeurs incandescentes de sodium s'élèvent toujours moins haut que l'hydrogène incandescent; en examinant, en effet, la protubérance précédente avec une fente perpendiculaire au bord solaire les lignes brillantes du sodium avaient à peine une longueur apparente d'un millimètre (*fig.* 11), tandis que la ligne C de l'hydrogène traversait le champ de l'instrument, sur une longueur de près d'un centimètre.

Fig. 11.

L'aspect des lignes du sodium, au moment où elles étaient interverties dans la portion de leur longueur répondant au centre de la protubérance, mérite une mention spéciale. La fente étant en M'N', les lignes du sodium sont, vers les bouts du champ, fortement noires et bien limitées; en approchant de la protubérance, elles deviennent grises et diffuses; sur la protubérance elle-même, les parties brillantes terminées en pointes aiguës sont comprises entre deux traits obscurs. L'aspect est à peu près celui de la *fig.* 12.

Le 23 juillet 1870, sur le bord est du Soleil, dans la région *de l'équateur, proche* d'une tache qui commence à se mon-

trer sur le disque, le renversement des lignes du sodium a pu être observé une seconde fois. Comme le 16 juin, il ne se produisait que sur une longueur très-faible des lignes D. Les parties brillantes étaient toujours cernées de deux zones obscures.

Fig. 12.

Il semble donc que toutes les fois que les lignes du sodium apparaissent brillantes sur les bords du Soleil elles se présentent avec ce caractère spécial d'être cernées de part et d'autre par une bande obscure; dès lors il était intéressant de chercher si des expériences de laboratoire ne pourraient pas reproduire cette physionomie. Des essais assez nombreux ont été tentés dans ce but, et je suis enfin parvenu à reproduire à volonté le phénomène qui se présente sur les bords du Soleil.

La lumière Drumond, obtenue par la combustion d'un mélange d'oxygène et de gaz d'éclairage sur un bâton de chaux, donne toujours au spectroscope les lignes brillantes du sodium; ces lignes, dues à ce que la chaux renferme toujours quelques sels de soude, sont très-fines et bien terminées sur leur bord; si, dans l'espérance de les rendre plus brillantes, on place sur le bâton de chaux lui-même un fragment assez gros de soude caustique, les lignes brillantes s'étalent en quelque sorte, et l'on obtient, non plus deux lignes, mais deux bandes lumineuses. Une flamme très-chaude et très-chargée de soude émet donc des rayons dont les longueurs d'onde sont représentées par les nombres qui conviennent aux deux lignes D et les nombres voisins; il y a commencement de formation d'un spectre continu.

D'un autre côté, une flamme chargée d'une petite quantité de soude placée devant la lumière Drumond produit une

absorption limitée aux deux lignes D, qui paraissent alors noires et fines, tandis qu'une flamme *très-chargée* de vapeurs de sodium, par exemple celle que l'on obtient par la combustion à l'air libre d'un gros morceau de ce métal, donne, non pas deux lignes d'absorption, mais deux bandes d'absorption. L'extinction porte alors sur la lumière de réfrangibilité égale à celle de D′ et D″ et aussi sur les lumières de réfrangibilité voisine. Ces bandes, assez analogues à celles de l'acide hypo-azotique, ne m'ont pas paru pouvoir se résoudre en lignes fines.

Si maintenant on place entre une lumière Drumond et un spectroscope un morceau de sodium brûlant à l'air, puis une flamme peu chargée de soude, cette dernière étant tout près de la fente, on verra les lignes brillantes D′ et D″ cernées de bandes noires absolument comme sur le Soleil. En effet la flamme du sodium absorbe dans la lumière Drumond tous les rayons d'une longueur d'onde *voisine* de celle des lignes D, ce qui donne un spectre avec deux bandes d'absorption, et la flamme peu chargée de soude restitue les rayons d'une longueur d'onde *égale* à celle des deux lignes.

Dans une assimilation de mon expérience avec ce qui se passe sur le Soleil, la lumière continue que donne le bâton de chaux représenterait la lumière de la photosphère; la flamme de sodium, les couches inférieures de l'atmosphère solaire, très-chargées de sodium; la flamme peu chargée de soude, les couches supérieures de l'atmosphère, qui doivent contenir moins de sodium, et dont les rayons arrivent jusqu'à nous sans absorption sensible.

3° *Ligne jaune* D‴ *voisine des lignes du sodium.* — Avec une fente tangente, cette ligne s'observe facilement sur tout le pourtour du Soleil, même par des temps qui ne sont point très-favorables. Comme elle se trouve dans la région la plus brillante du spectre solaire, on est obligé de l'examiner avec une fente rendue très-étroite, et il en résulte *qu'elle apparaît* en général sous la forme d'un trait lumi-

neux d'une épaisseur égale dans toute sa longueur; cependant quand l'extinction de la lumière solaire par les vapeurs du ciel permet l'emploi d'une fente un peu large on reconnaît qu'elle est susceptible, comme la ligne rouge C, d'offrir l'aspect d'une série de fuseaux mis bout à bout.

Avec une fente perpendiculaire, la ligne D''' présente l'apparence d'un fer de lance terminé en pointe par les deux bouts.

Cette ligne jaune D''' ne coïncide avec aucune des fortes raies noires du spectre solaire, ce qui oblige à indiquer sa position par rapport aux lignes voisines.

Une première détermination de sa réfrangibilité a été faite pendant l'éclipse du 18 août 1868 par le lieutenant Herschel, mais les mesures naturellement précipitées de cet astronome suffisaient seulement à prouver qu'elle ne coïncidait pas avec les lignes du sodium. Plus tard, M. Lockyer (*Comptes rendus* du 26 octobre 1868) indiqua que cette ligne est de 8 ou 9 degrés de l'échelle de Kirchhoff plus réfrangible que la raie D. Enfin, dans les *Comptes rendus* du 23 novembre 1868, le R. P. Secchi écrit : « La ligne brillante jaune est à une petite distance de D, à environ une » largeur et demie de cette raie du côté du violet. »

En faisant usage d'un spectroscope à vision directe et d'un micromètre à fils d'araignée, j'ai pu, dès les premiers jours de février 1869 communiquer à l'Académie des Sciences la position exacte de cette ligne brillante. D'après mes mesures, la distance de cette ligne à la plus réfrangible des lignes D est de 2,49 en prenant pour unité la distance des deux lignes du sodium. Sa position est donc la suivante.

| | Échelle de Kirchhoff | Longueur d'onde. |
|---|---|---|
| D' ..... | 1002,8 | 5894,99 |
| D''..... | 1006,8 | 5888,98 |
| Ligne brillante..... | 1016,8 | 5874,02 |

Cette ligne ne correspond à aucune substance chimique connue.

4° *Lignes du fer et du baryum.* — A certains jours, lorsque le ciel est particulièrement favorable et que le bord du Soleil présente de fortes protubérances, on aperçoit dans la région verte du spectre solaire, au voisinage de la raie E, un certain nombre de lignes brillantes, qui, pour la plupart, coïncident avec des lignes du fer. Avec une fente tangente, le renversement de ces raies ne s'obtient jamais que dans la région la plus basse de l'atmosphère solaire, au moment où quelques rayons solaires directs tombent déjà sur la fente. Avec une fente perpendiculaire, le renversement des lignes ne se produit que sur une longueur extrêmement faible. Il est donc prouvé que les vapeurs incandescentes du fer et du baryum et des autres corps qui donnent naissance aux lignes brillantes vertes de la région E n'atteignent, dans l'atmosphère solaire, qu'une très-faible hauteur.

Ces diverses lignes, sans distinction d'origine, apparaissent dans le champ du spectroscope avec une largeur uniforme extrêmement faible ; elles occupent toute la place des lignes noires et ne sont jamais entourées de deux zones obscures à la manière des lignes du sodium.

Les lignes brillantes de la région verte ne se rencontrent, nous l'avons déjà dit, que certains jours et dans des portions très-limitées de la circonférence du disque solaire ; en outre, l'apparition de l'une d'elles n'implique pas nécessairement l'existence des autres, car, bien souvent, ainsi que cela résulte du tableau suivant, on ne voit que quelques-unes d'elles.

*Tableau des jours où les lignes brillantes du fer, du baryum, ont été observées.* (Année 1870.)

| LONGUEURS D'ONDE DES LIGNES. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5534,1 Baryum. | 5370,4 Fer. | 5362,0 Fer. | 5315,9 Fer. | 5275,0 | 5233,4 Manganèse. | 5197,0 | 5017,6 | 5014,2 Fer. | 4923,2 Fer. |
| | | | 16 juin. | | | 16 juin. | 16 juin. | 16 juin. | 16 juin. |
| | | | 17 juin. | | | | 17 juin. | 17 juin. | |
| | | | 23 juin. | | | | | | |
| | | | 28 juin. | | | | | | |
| | | | 5 juillet. | | | | | | 5 juillet. |
| | | | 6 juillet. | | | | | | |
| | | | 22 juillet. | | | | | | |
| 23 juillet. | 23 juillet. | 23 juillet. | 23 juillet. | 23 juillet. | 23 juillet. | 23 juillet. | | | |

De toutes ces lignes la raie du fer, dont la longueur d'onde est 5315,9 et qui précède de peu la ligne E, est celle que l'on rencontre le plus facilement; souvent même elle existe seule. Il est d'ailleurs digne de remarque que le spectre solaire contenant environ 450 lignes noires attribuées au fer, on ne retrouve dans le spectre des protubérances que 5 de ces lignes brillantes; et ce ne sont point celles qui se montrent avec le plus d'intensité lorsque le fer est brûlé par une étincelle électrique.

5° *Ligne du magnésium.* — Le magnésium est représenté dans le spectre solaire lumineux par le groupe des lignes $b_1, b_2, b_4$; ces trois raies peuvent se renverser dans les protubérances, mais elles ne sont jamais brillantes que dans une région restreinte du disque solaire, en sorte que l'apparition des lignes du magnésium est, comme l'apparition des lignes du sodium et du fer, un phénomène local et accidentel.

Avec une fente tangente, les lignes de magnésium ne deviennent brillantes que sur une faible longueur; avec une fente perpendiculaire, la partie lumineuse est toujours très-courte, environ $\frac{1}{5}$ de la longueur de C; les vapeurs incandescentes de ce métal ne s'élèvent donc que très-peu au-dessus de la couche brillante du Soleil.

Des trois raies $b_1$, $b_2$, $b_4$, les deux premières deviennent assez souvent brillantes; mais je n'ai pu qu'une seule fois (23 juillet 1870) constater d'une manière bien évidente le renversement de la ligne $b_4$. Dans cette circonstance, la portion brillante de $b_4$ était d'ailleurs notablement plus courte que la portion brillante de $b_1$ et de $b_2$.

Lorsque les lignes de magnésium deviennent lumineuses, le phénomène se produit avec des circonstances identiques à celles qui accompagnent le renversement des lignes du sodium, c'est-à-dire que la partie brillante en forme de fuseau est entourée de toute part d'une zone obscure.

Après les lignes de l'hydrogène, les deux premières raies

du magnésium sont celles dont on observe le plus fréquemment le renversement.

6° *Ligne* F *de l'hydrogène.* — La ligne F est, avec C et D‴, la troisième raie solaire qui devient brillante sur tout le pourtour du Soleil; il faut cependant pour cela que le ciel ne soit pas trop chargé de vapeur d'eau.

Lorsqu'on examine F avec un spectroscope dont la fente est tangente au bord du Soleil, cette ligne présente un aspect analogue à celui de C; on y voit nettement l'apparence de chapelet ou de fuseaux bout à bout : cet aspect est d'autant plus sensible que la fente est plus large.

La clarté de la ligne brillante F surpasse notablement celle de la région avoisinante du spectre, en sorte qu'avec une ouverture convenable de la fente on arrive à voir les protubérances avec leurs formes et leurs principaux détails; la vision est cependant moins facile qu'avec C.

Si l'on dirige la fente du spectroscope perpendiculairement au bord solaire, la ligne F apparaît brillante et en forme de fer de lance terminé en pointe à ses deux extrémités; sa longueur est en général assez grande, mais elle reste toujours un peu inférieure à celle de la ligne C.

7° *Ligne voisine de* G (H$\gamma$ *de l'hydrogène*). — Cette ligne s'observe, comme la précédente, sur tout le pourtour du Soleil; mais il faut pour cela que le ciel soit d'une grande transparence. En outre, il est convenable de faire usage d'une fente un peu large et de réduire à deux le nombre des prismes. La ligne brillante H$\gamma$ est toujours plus courte que la ligne F; elle présente parfois l'aspect de chapelet.

8° *Ligne h.* — Cette raie, la plus réfrangible du spectre de l'hydrogène, est toujours d'une vision difficile, aussi ne la rencontre-t-on que dans les journées particulièrement belles, et n'est-elle visible que sur certains points des bords du Soleil.

L'ensemble des remarques précédentes sur l'éclat et la

longueur des diverses lignes brillantes de l'atmosphère solaire, résultat d'une longue et patiente étude de sa lumière propre, peut servir à faire connaître la hauteur relative à laquelle s'élèvent les diverses vapeurs incandescentes; cette hauteur est en effet indiquée par la longueur des lignes brillantes observées avec une fente perpendiculaire au bord solaire. Ces considérations montrent que l'hydrogène incandescent est le gaz qui s'élève le plus haut, puis viennent les vapeurs de magnésium et de sodium, puis les vapeurs de fer.

### V. — Étude de la lumière des taches solaires.

L'exploration méthodique des bords du disque solaire démontre sans peine que la couche caractérisée par les lignes brillantes des protubérances, ou au moins par les lignes brillantes de l'hydrogène, existe sur tout le pourtour du Soleil et doit par conséquent former autour de la masse lumineuse une enveloppe continue, quoiqu'elle ne soit en général visible que sur son contour apparent.

L'explication de ce fait résulte de l'examen attentif du procédé même qui a conduit MM. Janssen et Lockyer à l'observation journalière des lignes des protubérances, et M. Zœllner à la vision même de ces appendices.

Lorsque la fente du spectroscope est placée sur l'image d'une région du disque solaire où existe une protubérance, la lumière qui pénètre dans l'appareil par cette fente étroite a pour origine : 1° la lumière du Soleil réfléchie ou réfractée par l'atmosphère solaire ou notre atmosphère; 2° le rayonnement direct de la protubérance dont l'image se forme sur la fente. La lumière provenant du Soleil renferme des rayons de toutes les réfrangibilités, et son passage dans les prismes l'étale sur toute l'étendue du spectre; l'illumination d'une région du spectre de largeur égale à celle de la fente n'est alors qu'une fraction minime de l'illumina-

tion de la fente, et cette fraction peut être rendue aussi petite qu'on voudra en augmentant d'une manière convenable la dispersion du système des prismes. La lumière de la protubérance, supposée pour un instant ne renfermer que de l'hydrogène pur, ne contient que les rayons de réfrangibilités égales à celles de C, F, H$\gamma$ et $h$ : en tout des rayons de quatre réfrangibilités. Cette lumière formera donc, après son passage à travers les prismes, quatre images de la fente, et l'illumination de chacune de ces images sera, en supposant les quatre lignes également brillantes, le quart de l'illumination de la partie de la protubérance dont l'image se forme sur la fente. Nous nous trouvons donc en présence d'images rouges, bleues, violettes et indigo de la protubérance dont l'éclat est constant, quel que soit le nombre des prismes employés, et d'un spectre solaire dont l'éclat peut être indéfiniment diminué. En augmentant convenablement la dispersion des prismes, on peut donc arriver à faire prédominer la lumière de la protubérance sur celle du spectre, et, par suite, à rendre visibles les lignes brillantes des gaz incandescents dont elle est formée.

L'artifice qui permet de voir en tout temps les lignes luminuses des protubérances est donc le même que celui qui permet de voir les étoiles en plein jour avec de grandes lunettes et de forts grossissements. On sait, en effet, que c'est parce que l'image du ciel est étalée par l'oculaire, tandis que celle de l'étoile ne peut l'être, que ces astres sont visibles en plein midi.

Nous devons aussi faire remarquer que c'est parce que la lumière des nébuleuses et des comètes se résout en un très-petit nombre (trois) de lignes brillantes, qu'il est possible d'étudier le spectre de ceux de ces astres dont l'éclat ne surpasse pas la huitième ou la neuvième grandeur, tandis que la lumière d'étoiles de même classe échappe à tous nos moyens d'examen spectroscopique.

Les remarques précédentes montrent que toute cause qui

diminuera dans une proportion notable la lumière qui, émise par la photosphère solaire, tombe sur la fente, facilitera la vision des lignes brillantes de l'enveloppe hydrogénée du Soleil. Or il existe sur le Soleil des régions, *les taches*, où la lumière de la photosphère est considérablement diminuée, puisqu'elles apparaissent presque noires; on devait donc espérer qu'en amenant l'image des taches sur la fente, le spectre de la lumière de cette partie du Soleil laisserait voir quelques-unes des lignes lumineuses propres à l'hydrogène incandescent et aux protubérances.

L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions. Le R. P. Secchi, moi-même, et puis enfin M. Lockyer, nous avons été assez heureux pour constater l'existence de la ligne brillante C dans le spectre de la lumière de certaines taches solaires, remarquables par leur grandeur ou l'activité de leurs déformations.

L'observation la plus ancienne a été faite par le R. P. Secchi, le 12 avril 1869 (1), sur une tache à double noyau. Le renversement C se produisait *sur un pont* de matière blanche qui séparait les noyaux.

Ma première observation remonte au 12 avril 1870; elle a été faite sur une immense tache, centre d'un groupe très-étendu, qui, à cette date, était situé dans la région sud-ouest du disque solaire. La tache avait un noyau circulaire très-obscur, et le renversement de la ligne C était visible *sur le noyau lui-même* (2). Des circonstances atmosphériques défavorables empêchèrent de poursuivre l'étude de cette tache.

Des observations beaucoup plus complètes ont pu ensuite être faites sur une même tache les 17, 19, 20 et 21 mai 1870.

17 *mai*. A cette date on remarque, à la hauteur de l'é-

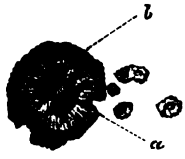
---

(1) *Troisième Mémoire sur le spectre de la lumière des corps célestes*, p. 37.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences du 18 avril 1870.*

quateur solaire et dans le voisinage du bord est du disque, une tache de forme circulaire (*fig.* 13), mais pourvue

Fig. 13.

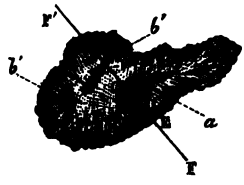



de deux noyaux *a* et *b* allongés et de forme compliquée; entre les deux noyaux existe une brillante facule. La fente du spectroscope étant placée de manière à couper à la fois l'image des deux noyaux, *la ligne* C *devient brillante dans la région du spectre qui répond au noyau a*, et reste noire dans la région qui répond à *b*. Sur la facule, entre les deux noyaux, la raie C disparaît, mais ne se renverse pas. Il faut noter que, le 17 mai, le ciel est brumeux, et par conséquent assez défavorable à cause de la grande quantité de lumière diffuse.

18 *mai.* Ciel couvert.

19 *mai.* Beau temps. La tache qui, depuis le 17, a marché vers le centre du Soleil, a en même temps pris un aspect assez différent de celui avec lequel elle avait été observée la première fois. Le noyau oriental *a* (*fig.* 14) s'est

Fig. 14.




allongé, le noyau *b* est divisé en deux parties $b'$ et $b''$, et la pénombre a perdu son contour circulaire. La ligne C se rencontre toujours dans le noyau *a* et reste noire dans les deux autres. La fente étant placée suivant FF', le renverse-

ment se produit dans la longueur CD et se prolonge de D vers E sur une partie de la pénombre. Dans la région correspondant au pont de matière blanche situé entre le noyau *a* et les deux noyaux *b'* et *b''*, la ligne C conserve son aspect normal.

20 *mai.* Ciel beau. La tache conserve ses trois noyaux, et chacun d'eux a pris une forme grossièrement circulaire; la pénombre est en même temps devenue à peu près ronde; enfin, la grande tache se prolonge vers l'est par une queue de taches plus petites (*fig.* 15).

Fig. 15.

La fente étant placée en FF' de manière à couper à la fois le noyau *a* et le noyau *b'*, on constate que la ligne C devient brillante dans les deux noyaux à la fois, tandis qu'elle reste noire dans le pont brillant entre les deux noyaux. L'apparence du spectre, qui est semblable à celle de la *fig.* 16, montre que le milieu des lignes brillantes ne

Fig. 16.

coïncide pas avec le centre des noyaux, et qu'elles se prolongent surtout vers la portion de pénombre située du côté extérieur du noyau.

21 *mai.* Le ciel est très-blanc, mais cependant pas assez *brumeux pour* empêcher les observations. Il est impos-

sible de voir le renversement de la ligne C dans aucun des trois noyaux.

Les jours suivants, le spectre des taches ne présente plus rien de remarquable.

Les observations précédentes vérifient les remarques du R. P. Secchi, mais elles diffèrent en un point de celles de l'astronome romain : tandis que, pour lui, le renversement de la ligne C s'est produit sur un pont de matière blanche, je l'ai toujours constaté sur le noyau des taches.

En terminant ce paragraphe, je dois ajouter que, pendant des recherches assidues qui ont duré plus de six mois, je n'ai rencontré que deux taches présentant le renversement de la ligne C, et que, par conséquent, les circonstances favorables à ces observations ne se présentent qu'à de longs intervalles. Je dois encore dire que C est la seule ligne dont il m'ait été possible de constater le renversement.

Si le renversement de la ligne noire C dans le spectre des taches est un phénomène qui ne s'observe qu'accidentellement, la lumière des taches diffère d'une manière constante et marquée de la lumière générale de l'astre. Dans le spectre du noyau d'une tache, les lignes noires sont plus marquées que dans le spectre solaire ordinaire, et quelques-unes d'entre elles deviennent diffuses. Ce renforcement ne porte toutefois que sur certaines lignes, en particulier sur celles du sodium, du calcium et du fer ; il n'est donc pas possible de l'attribuer à un affaiblissement général de la lumière, et il faut y voir la preuve d'une absorption particulière de la matière qui existe dans les taches. Le spectre des pénombres est intermédiaire entre le spectre solaire ordinaire et le spectre de la lumière des noyaux.

La comparaison attentive et complète du spectre de la lumière des taches avec le spectre ordinaire est un travail laborieux que je n'ai pas encore pu terminer, et sur lequel je me réserve de revenir plus tard.

## VI. — Constitution physique du Soleil.

En commençant ce Mémoire, j'ai résumé en quelques lignes les hypothèses déjà anciennes d'Arago et de Kirchhoff sur la constitution physique du Soleil, et après avoir montré que ces hypothèses créent des difficultés insurmontables pour l'explication des observations récentes, j'ai indiqué brièvement les théories de MM. Faye et Stoney. Cet exposé sommaire était indispensable à la définition exacte de certains termes qui sont revenus sans cesse dans les chapitres précédents, mais il reste maintenant à comparer de près les résultats de l'observation avec les conséquences des théories des deux derniers astronomes.

Les travaux de M. Faye ont été publiés en janvier 1865 dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences;* ceux de MM. Stoney ont été présentés à la Société royale de Londres en juin 1867.

M. Faye, remarquant d'abord que, par les divers caractères de sa lumière, le Soleil ne diffère pas essentiellement des étoiles, cherche pour ces astres une origine commune, et la trouve dans la réunion successive de la matière cosmique sous l'empire de l'attraction universelle.

Cette condensation successive de la nébuleuse solaire, condensation qui continue certainement de nos jours, a pour conséquence nécessaire : 1° un mouvement de rotation plus ou moins lent de toute la masse; 2° la destruction d'une énorme quantité de force vive, remplacée par un énorme développement de chaleur.

L'observation du mouvement des taches confirme la rotation de la masse solaire.

Quant à la quantité de chaleur développée par la condensation, le calcul rigoureux en est évidemment impossible, mais Helmholtz, à l'aide de données plausibles sur *les éléments physiques* de la question, a pu montrer que

cette quantité de chaleur était énorme et suffisante pour rendre compte du rayonnement solaire pendant plusieurs milliers d'années.

Vu l'énorme chaleur dégagée par cette condensation, chaleur dont une partie très-considérable est encore accumulée dans le Soleil, il est probable que le plus grand nombre des matières qui constituent ce corps sont encore à l'état gazeux. L'hypothèse que le Soleil est un corps généralement gazeux, se trouve corroborée par deux observations importantes : 1° l'irrégularité qui se manifeste dans le mouvement des taches et qu'on ne saurait expliquer d'une manière quelque peu satisfaisante, qu'en admettant qu'elles sont situées au milieu d'une masse de gaz ; 2° la présence de raies noires dans le spectre solaire, qui démontre que la lumière du Soleil traverse, avant d'arriver jusqu'à nous, des couches gazeuzes dont la température est assez élevée pour qu'elles renferment des vapeurs de sodium, de potassium, de calcium de fer, de titane,.... Comme d'ailleurs on ne peut se refuser à admettre que, dans un corps chaud et isolé dans l'espace, le centre est à une plus haute température que la périphérie, on est conduit à penser que la température du centre du Soleil, plus élevée que celle nécessaire à la vaporisation du fer et du titane, est assez haute pour maintenir à l'état gazeux tous les corps connus, même les plus réfractaires.

D'autre part, la faible densité moyenne du Soleil (1,5 de celle de l'eau) s'explique très-bien, si l'on admet que cette masse est presque entièrement gazeuse, tandis qu'elle se comprend difficilement, si l'on suppose qu'il peut y avoir dans le Soleil un noyau central solide ou liquide.

Je pense donc qu'il faut, avec MM. Faye, Stoney et tous les astronomes modernes, admettre que le Soleil est un amas de matières presque exclusivement gazeuses.

Dans la masse gazeuse qui formait primitivement la nébuleuse solaire, la surface s'est refroidie par rayonnement, en sorte, dit M. Faye, « que si l'action des forces molé-

» culaires et atomiques de la cohésion et de l'affinité dis-
» paraît dans la masse interne, elle commence à reparaître
» à la surface ; là, dans un mélange gazeux des éléments les
» plus variés, le jeu de ces forces donnera naissance à des
» précipitations (Herschel), à des nuages (Wilson), de
» particules non gazeuses susceptibles d'incandescence,
» dont nos flammes gazeuses nous offrent tant d'exemples.
» Bientôt ces particules, sollicitées par la gravité, gagne-
» ront en tombant les couches inférieures, où elles finiront
» par repasser à l'état de gaz, et seront remplacées, dans
» les couches superficielles, par des masses gazeuses ascen-
» dantes qui viendront y subir le même sort. L'équilibre
» général sera donc ainsi troublé, dans le sens vertical
» seulement, par un échange incessant de l'intérieur à la
» superficie, et, comme la masse interne ainsi mise en rap-
» port avec l'extérieur est énorme, on conçoit que l'émis-
» sion superficielle, puisant incessamment dans le vaste
» réservoir de la chaleur centrale, constitue une phase de
» très-longue durée et d'une grande constance.

» Ainsi la formation d'une photosphère, limite appa-
» rente du Soleil, est une simple conséquence du refroi-
» dissement. »

Cette conception du mode de production et d'entretien de la photosphère permet à M. Faye de rendre compte non-seulement de la formation des taches solaires, mais aussi des irrégularités de leurs mouvements en longitude. Pour le savant astronome français, les taches sont produites là où, les courants ascendants prenant une grande intensité, la matière photosphérique est momentanément dissipée. Les facules, presque toujours signes précurseurs des taches, sont les nuages de la photosphère déjà soulevés au-dessus de leur niveau ordinaire par les courants ascendants, mais non encore dissipés. La diminution dans la vitesse angu*laire* des taches, diminution qui est proportionnelle au si*nus carré de la latitude*, résulte de ce que la profondeur

d'où proviennent ces courants serait proportionnelle au sinus carré de cette latitude.

La théorie de M. Faye, que nous venons d'analyser, se présente avec un caractère de simplicité remarquable; elle explique sans peine, et c'est son principal et incontestable mérite, la continuité de la radiation solaire; elle rend compte de l'existence et de l'aspect des taches, et par une hypothèse plausible, elle explique les irrégularités de leurs mouvements.

Cependant l'explication de la formation des taches est sujette à quelques objections.

En premier lieu, les taches, dues aux courants gazeux ascendants qui ne peuvent manquer de s'établir dans la masse gazeuse du Soleil, se trouvent avoir une cause exclusivement interne, et, comme il semble que, par raison de symétrie, ces courants ascendants doivent se distribuer d'une manière à peu près régulière sur toute la surface de la photosphère, les taches devraient, comme les facules, se montrer dans toutes les régions du Soleil. Or l'observation prouve qu'à de très-rares exceptions près, la latitude héliocentrique des taches est inférieure à 35 degrés.

En second lieu, comme nous savons aujourd'hui que la photosphère est dans son entier surmontée d'une couche d'hydrogène incandescent, cette couche d'hydrogène devrait être soulevée au-dessus de son niveau moyen, partout où il existe des taches, en sorte que les protubérances devraient correspondre aux taches, ce que l'observation montre n'être pas exact.

L'explication des taches, telle que la donne M. Faye, devra donc être modifiée ou remplacée.

Quoi qu'il en soit, nous retiendrons des théories de l'astronome français que le Soleil se compose de trois parties essentielles : 1° la nébuleuse intérieure, mélange de gaz et de vapeurs; 2° la photosphère formée par la condensation des vapeurs précédentes; 3° une atmosphère extérieure ab-

sorbant formée des gaz permanents et des vapeurs qui n'ont pas encore subi la condensation.

Avec M. Stoney pour guide, nous pouvons aborder l'étude plus détaillée de la constitution physique de ces diverses couches.

La phase de son existence, dans laquelle se trouve aujourd'hui le Soleil, dure depuis un tel nombre d'années, qu'il a dû s'établir dans son intérieur une sorte d'équilibre, instable à la vérité, mais qui cependant ne permet plus aux matières qui le forment d'être distribuées dans un ordre quelconque.

L'analyse spectrale a prouvé que le Soleil renferme à l'état de vapeur de l'hydrogène, du magnésium, du sodium, du titane, du fer, etc., corps dont les raies caractéristiques se retrouvent en noir dans le spectre solaire; dans une masse gazeuse semblable dont la température décroît en allant de l'intérieur à l'extérieur, les gaz doivent être rangés dans l'ordre de leurs densités de vapeur, ou du poids atomique de leurs éléments chimiques. En allant de l'extérieur à l'intérieur, on rencontrera donc successivement :

| | | |
|---|---|---|
| L'hydrogène, | équivalent..... | 1 |
| Le magnésium, | » ..... | 12 |
| Le sodium, | » ..... | 23 |
| Le titane, | » ..... | 25 |

Le chrome, le manganèse, le fer, le calcium, le nickel, le cobalt, dont les équivalents sont compris entre 27 et 29;

Le cuivre et le zinc dont les équivalents sont entre 31 et 33;

Le baryum, dont l'équivalent est 68.

Cet ordre pourrait d'ailleurs être quelque peu troublé par la condensation des vapeurs de ces corps, sous l'influence du refroidissement extérieur, mais l'ordre ne saurait être bien différent.

Ces prévisions sont confirmées par plusieurs observations spectroscopiques.

Chacun des gaz qui entre dans l'atmosphère solaire est, dit M. Stoney, opaque pour les rayons qu'il émet, lorsqu'il est incandescent, de telle sorte que toute la lumière de cette longueur d'onde particulière, qui est émise par la photosphère, ou les couches plus profondes et plus échauffées, est arrêtée par son passage au travers de ce gaz, et remplacée, par la lumière beaucoup plus faible qui émane de la couche la plus élevée et la plus froide de ce gaz; s'il est vrai que les corps de l'atmosphère solaire sont rangés dans l'ordre indiqué précédemment, l'hydrogène doit être celui dont les couches supérieures sont les plus froides, et puis vient le magnésium, et puis le sodium. Or, c'est ce que vérifie l'observation; car les raies de l'hydrogène, du magésium et du sodium émanent d'une région si froide, que les lignes de ces corps sont très-noires, quelle que soit leur place dans le spectre; ou, en d'autres termes, la lumière émise par les couches supérieures de ces gaz est toujours si faible, qu'elle est insensible devant le rayonnement de la photosphère. D'un autre côté, le calcium et le fer produisent des lignes qui sont noires, si elles tombent dans le violet ou l'indigo, mais qui sont moins noires dans le bleu, et qui émettent des quantités de plus en plus grandes de lumière dans le vert, le jaune, l'orangé et le rouge, c'est-à-dire quant on parcourt le spectre dans l'ordre inverse des couleurs que prend un corps qui s'échauffe.

Les observations contenues dans ce Mémoire sont une confirmation directe et absolue des idées de M. Stoney sur l'ordre dans lequel sont rangés les corps de l'atmosphère solaire. L'hydrogène s'y élève en effet à une telle hauteur, qu'il est partout et toujours visible par ses lignes brillantes, et qu'avec une fente perpendiculaire, les lignes de l'hydrogène sont toujours (avec la ligne jaune de substance inconnue) les plus longues. Les lignes du magnésium sont, après celles de l'hydrogène, les lignes brillantes qui se voient le plus aisément et avec une fente perpendiculaire,

elles ont une longueur sans doute bien moindre que celles de l'hydrogène, mais en général supérieure à celles des lignes brillantes des autres corps; les vapeurs de magnésium sont donc, de toutes les vapeurs métalliques du Soleil, celles qui arrivent à la plus grande altitude. D'après M. Stoney, les vapeurs métalliques qui, après celles du magnésium, devraient s'élever le plus haut, seraient celles du sodium; en réalité, la longueur des lignes du sodium est souvent inférieure à celle de la ligne très-brillante du fer, située au voisinage de E par 5315,9 de longueur d'onde et les lignes brillantes du sodium s'observent moins facilement que celle du fer, en sorte que, d'après les observations, il semblerait que les vapeurs de fer s'élèveraient plus haut que celles du sodium, et que, pour ces deux métaux, l'ordre de M. Stoney devrait être interverti. Je ne pense pas que cette dernière conséquence puisse être admise, car la rareté du renversement des lignes du sodium et la faible longueur sur laquelle il se produit alors me paraît trouver une explication suffisante dans cette considération, que les lignes du métal alcalin se placent dans la région la plus lumineuse du spectre, et qu'elles ne peuvent, par suite, apparaître brillantes que dans les cas exceptionnels où elles ont une intensité remarquable. Les lignes du titane, du manganèse, du baryum et du nickel sont très-rarement visibles, et l'on ne peut guère tirer de leurs observations une conséquence propre à confirmer et à infirmer le classement de M. Stoney.

En résumé, je crois que mes observations, prises dans leur ensemble, tendent à faire ranger les corps de l'atmosphère solaire précisément dans l'ordre assigné à l'avance par M. Stoney. Jusqu'ici, l'expérience concorde donc d'une manière des plus satisfaisantes avec les vues de l'astronome anglais.

La photosphère est, d'une manière générale, avons-nous dit, composée d'une sorte de nuage, c'est-à-dire de parti-

cules solides ou liquides dans un grand état de division et en suspension dans un milieu moins dense; mais sa structure intime est loin d'être la même dans tous les points.

Les nuages de la photosphère sont les agents du rayonnement solaire, en sorte que leur surface supérieure se trouve dans des conditions analogues à la surface de la terre pendant la nuit, et doit se refroidir à une température sensiblement plus basse que celle des couches gazeuses situées soit au-dessus, soit au-dessous. En ce qui concerne l'atmosphère extérieure à la photosphère, on voit donc que sa température ira d'abord en s'élevant à partir de la photosphère et jusqu'à une certaine hauteur, pour décroître ensuite indéfiniment jusqu'aux limites de la masse solaire. Cette judicieuse et fine remarque, due à M. Stoney, a une grande importance au point de vue de la formation des taches.

Mais revenons à la photosphère elle-même. C'est dans ses couches les plus extérieures que doivent se former les nuages, et, si nous raisonnons par analogie avec ce qui se passe sur la terre, la création d'un nuage véritable commencera par la formation d'une sorte de brouillard lumineux un peu transparent, et ce n'est que par les progrès de la condensation que ce nuage deviendra opaque et rayonnant.

Les nuages une fois formés tomberont vers l'intérieur du Soleil, soit qu'ils se résolvent en pluie, soit qu'ils soient transportés par les courants verticaux descendants. Dans cette chute, leurs particules solides ou liquides se réchaufferont peu à peu, et, avant de passer à l'état de vapeur, elles auront, pendant un moment, le pouvoir rayonnant maximum qui convient à leur substance; en sorte que ces gouttes de pluie, plus lumineuses que les nuages, seront la principale source de la lumière solaire.

L'intensité lumineuse de la photosphère va donc en décroissant de la zone des pluies vers la zone des nuages, ou

de l'intérieur vers l'extérieur. Ce décroissement rapide de la lumière solaire est réel et très-sensible au moment des éclipses totales et avec de fortes lunettes ; il a été signalé en 1860 par M. Le Verrier, et très-nettement vu en 1868 par MM. Stephan et Tisserand. M. Stephan, qui observait avec un télescope de 40 centimètres d'ouverture, n'a pas hésité à considérer « le globe du Soleil proprement dit comme » environné d'une couche diaphane mince et très-brillante » surmontant immédiatement ce que l'on est convenu » d'appeler la *photosphère* (1). » Cette couche avait environ 4 secondes d'arc d'épaisseur.

La décroissance de l'éclat lumineux de la photosphère, quand on marche de l'intérieur vers l'extérieur, prévue par la théorie de M. Stoney, constatée en 1860 et 1868, me paraît en outre nécessaire pour expliquer pourquoi le diamètre du Soleil mesuré par les éclipses totales est plus grand de quelques secondes (3 ou 4) que celui que l'on obtient par les mesures d'ascensions droites ou de déclinaisons. On comprend en effet très-bien que si, comme la flamme d'une bougie, le Soleil se termine par des couches de moins en moins lumineuses, les dernières de ces couches seront invisibles en présence de la clarté éblouissante de la totalité de l'astre, c'est-à-dire au moment d'observations méridiennes, et deviendront sensibles lorsque la Lune aura caché la presque totalité de l'astre, c'est-à-dire pendant les éclipses ; dans ce dernier cas, le diamètre apparent du Soleil est donc augmenté de quelque chose. Si, au contraire, on admet que la zone lumineuse du Soleil se termine brusquement, il n'y a plus d'explication satisfaisante de la différence entre le diamètre du Soleil des observations méridiennes et le diamètre du Soleil des éclipses.

Mais revenons à la photosphère.

---

(1) Stephan, *Rapport sur l'éclipse totale de Soleil du* 18 *août* 1868 (*Archives des missions scientifiques*, t. V, 2e série; 1869).

Les irrégularités que l'alternance et le mélange des courants chauds ascendants et des courants froids descendants produisent nécessairement dans la surface rayonnante de la photosphère et dans la couche des nuages qui la surmontent, suffisent à rendre compte des différences d'aspect des divers points de la surface solaire et expliquent par conséquent le pointillé remarquable de cette surface.

Quant aux taches, voici, suivant M. Stoney, leur origine probable.

Il résulte des explications précédentes que la photosphère lumineuse se trouve comprise entre deux couches de gaz plus chauds qu'elle : l'une de ces couches est la masse interne du Soleil; l'autre est la couche médiane de l'atmosphère solaire. Que, par une cause quelconque, un jet puissant de gaz sorti de la masse interne vienne empiéter sur la photosphère et échauffe assez cette région pour que la pluie solaire n'y soit plus possible et que la condensation des vapeurs s'arrête à l'état de nuages, nous aurons alors une région dont la clarté sera inférieure à celle de la masse générale de la photosphère et qui aura la même apparence pointillée que la photosphère et, par conséquent, ressemblera en tout point à une pénombre. Que l'échauffement de la photosphère soit plus considérable encore, que toute condensation nuageuse cesse, nous aurons alors une portion de la surface solaire dans laquelle toute matière solide ou liquide aura disparu, où le rayonnement lumineux, dû à des gaz seuls, sera très-faible et qui, par conséquent, sera obscure et formera le noyau d'une tache; ce noyau sera d'ailleurs nécessairement entouré d'une région dans laquelle la dissolution des matières solides sera moins complète : il y aura, par conséquent, autour de lui, une pénombre.

Les taches peuvent donc se former à l'aide d'un courant gazeux ascendant, comme le voulait M. Faye; mais elles peuvent aussi se former à l'aide d'un courant gazeux descendant, et cette dernière hypothèse paraît bien plus probable.

Imaginons, en effet, qu'une portion de la couche chaude qui surmonte les nuages de la photosphère soit ramenée en contact avec ces nuages. Ces nuages, placés en contact d'un courant chaud et non saturé de vapeurs, se dissoudront, ou du moins deviendront très-légers ; dans tous les cas, leur transparence se trouvera beaucoup augmentée, et, par suite, les couches photosphériques profondes et très-lumineuses paraîtront plus brillantes. La disparition de la couche nuageuse photosphérique donnera naissance à une facule.

Que la pénétration et l'échauffement de la photosphère par le courant supérieur soient plus profonds encore, la pluie photosphérique cessera et sera remplacée par une couche de nuages, c'est-à-dire par une pénombre vers le centre de laquelle un échauffement plus considérable, faisant disparaître toute condensation, produira un noyau de tache.

Cette dernière hypothèse, en faisant dépendre la formation des taches de l'action d'une couche extérieure à la photosphère, montre parfaitement que les facules doivent précéder les taches et se trouver accumulées autour d'elles : ce dont l'hypothèse de la cause interne ne rend que difficilement compte.

Nous avons en outre des preuves directes de l'existence d'un courant gazeux descendant dans l'intérieur des taches en voie de formation ou de développement.

D'abord, certains astronomes, et en particulier M. Lockyer, ont vu parfois les feuilles de saule qui constituent la couche nuageuse de la photosphère se précipiter vers les taches et s'y éteindre, tout en conservant leur forme ; dans des cas pareils, on ne saurait nier qu'il y avait transport de matière de l'extérieur vers l'intérieur de la tache et de haut en bas, puisque c'était les couches supérieures de la photosphère qui se précipitaient dans les taches.

Ensuite, le R. P. Secchi (1) rapporte qu'il a, dans plusieurs circonstances, observé que les protubérances voisines d'une tache s'inclinent vers le centre de cette tache, comme s'il y avait un appel de gaz vers le centre de celles-ci.

Mais, sans recourir à des phénomènes aussi rares que ceux vus par M. Lockyer, on peut trouver dans l'examen journalier des pénombres des traces du courant descendant qui forme les taches. Les pénombres sont, en effet, remplies de filaments de matière blanche dont la direction générale est celle de la circonférence au centre ; ces filements sont presque toujours courbes, et la direction de cette courbure doit être différente, suivant que, dans les régions supérieures de la tache, qui sont celles que nous voyons, les gaz convergeront vers le centre de la tache ou en divergeront. D'après ces considérations, M. Sonrel (*Comptes rendus* du 23 août 1869) a trouvé que :

« 1° Quand une tache est en voie d'accroissement, le » mouvement des gaz y est centripète ;

» 2° Ce mouvement se ralentit et devient quelquefois » centrifuge, quand la tache entre dans sa voie de décrois- » sance ;

» 3° Une tache persiste aussi longtemps que le mouve- » ment y reste centripète. »

Les conclusions de M. Sonrel sont, on le voit, favorables à notre hypothèse d'un courant descendant, qui produit les taches en dissolvant les matières lumineuses de la photosphère et non pas en les éteignant.

Si, en effet, le noyau des taches était formé d'un nuage de particules solides froides, ce noyau serait absolument obscur ; or l'analyse spectrale de cette région m'a montré que le noyau possédait une lumière propre très-sensible et que, s'il était moins brillant que la masse de la photosphère, cela provenait d'un accroissement dans l'obscurité des li-

(1) Secchi, *Atti dell' Accademia Pontificia de nuovi Lincei*, 16 avril 1871.

gnes noires du spectre solaire ordinaire, accroissement identique à celui qui résulterait d'une augmentation dans la densité des vapeurs métalliques que renferme l'atmosphère solaire ; or, c'est précisément un accroissement de cet ordre que doit produire la dissolution des nuages photosphériques par un courant chaud.

Une comparaison des plus minutieuses entre le spectre solaire ordinaire et le spectre d'un noyau de tache pourra seule nous renseigner sur l'origine de la lumière de cette région, qui, suivant certains astronomes, serait due à la masse centrale du Soleil, et qui, suivant d'autres, serait empruntée à la paroi opposée de la photosphère.

Indépendamment des raisons précédentes, qui tendent à faire admettre que l'origine des taches doit être cherchée dans les couches extérieures à la photosphère, il me reste à montrer, avec M. Stoney, que cette cause extérieure permet d'expliquer la localisation des taches.

Quoique lente, la rotation du Soleil a pour conséquence nécessaire un aplatissement de ses diverses couches atmosphériques ; chacune d'elles a au pôle une épaisseur moindre qu'à l'équateur. Ceci aura lieu, en particulier, pour l'ensemble des couches situées au-dessus de la photosphère ; elles seront plus minces au pôle qu'à l'équateur. Or, c'est à travers ces couches que se produit le rayonnement du Soleil, et ce rayonnement doit, par conséquent, être plus facile au pôle qu'à l'équateur. L'atmosphère polaire sera donc traversée par une plus grande quantité de chaleur que l'atmosphère équatoriale. La température d'un gaz croît en même temps que la quantité de chaleur qui le traverse ; en sorte que les gaz du pôle seront plus chauds et plus légers que ceux de l'équateur. Il tendra donc à s'établir sur le Soleil un courant supérieur allant du pôle vers l'équateur et un courant inférieur allant de l'équateur au pôle.

Ces deux courants combinés avec la rotation du Soleil *donneront dans l'hémi*sphère nord des vents supérieurs de

N.-E. et des vents inférieurs de S.-O. Le courant supérieur polaire tend à se rapprocher de la surface de la photosphère, le courant inférieur équatorial tend, au contraire, à s'en éloigner; en sorte que, vers une certaine latitude moyenne, les deux courants doivent se mélanger, et de leur entrelacement naissent des tourbillons capables d'apporter dans l'équilibre de la photosphère le trouble nécessaire à la production d'une tache. La localisation des taches dans une zone déterminée de chaque hémisphère solaire résulte de ce que les tourbillons se produisent principalement à la latitude moyenne de rencontre des deux courants.

Les phénomènes sont symétriques dans les deux hémisphères.

Quant à l'absorption qui produit les raies noires du spectre, elle a son siége principal dans la photosphère elle-même, les couches supérieures agissant sur la lumière émise par les couches inférieures. Si, en effet, l'absorption principale se produisait dans l'atmosphère extérieure à la photosphère, il serait inexplicable que les facules, qui sont à la limite supérieure de cette dernière, restassent aussi brillantes sur les bords du Soleil que vers son centre. Le fait que les bords du Soleil sont moins lumineux que le centre, et le renforcement de certaines lignes, en particulier celles du sodium, dans le spectre des bords, prouve cependant qu'une absorption faible, mais certaine, est produite par les couches extérieures du Soleil.

---

Les recherches et observations exposées dans ce Mémoire se résument ainsi :

Depuis l'observation des éclipses de 1868 et 1869, il est démontré que les protubérances sont des dépendances du Soleil, qu'elles sont formées de gaz ou de vapeurs incandescentes.

J'ai exposé la méthode qui permet d'étudier ces flammes

en dehors des circonstances d'une éclipse totale; cette méthode, mise en pratique avec un spectroscope que j'ai spécialement fait construire pour les observations du Soleil, m'a permis de former un catalogue complet et exact des diverses lignes brillantes de l'atmosphère et des protubérances solaires. Dix-sept de ces lignes ont une longueur d'onde identique à celles des lignes brillantes de l'hydrogène, du magnésium, du sodium, du fer, du nickel, du manganèse et du baryum; cinq autres lignes ne peuvent être identifiées avec les lignes d'aucune substance connue.

Je me suis en outre appliqué à décrire exactement l'apparence des diverses lignes brillantes et à faire connaître l'altitude relative que peuvent atteindre les substances qui les produisent. De mes observations, il résulte que, comme le voulait M. Stoney, les corps de l'atmosphère solaire sont rangés dans l'ordre de leurs équivalents, ceux dont le poids atomique est le plus faible étant situés à l'extérieur, ceux dont le poids atomique est grand restant confinés dans les couches inférieures.

J'ai enfin indiqué à grands traits les caractères spéciaux de la lumière des taches.

Toutes mes observations sont d'accord avec les théories de MM. Faye et Stoney; je conclus donc, avec ces astronomes, que le Soleil est formé d'un noyau central gazeux très-chaud et peu lumineux, d'une zone de pluies lumineuses, d'une zone de nuages, d'une atmosphère d'hydrogène incandescent, où l'on rencontre parfois certaines vapeurs métalliques aussi incandescentes, et dans laquelle se forment les protubérances, et puis enfin d'une atmosphère sans aucun doute très-considérable, mais qui n'est point lumineuse par elle-même, et dont le pouvoir absorbant est très-faible.

# SUR LES AQUEDUCS ROMAINS;

PAR M. BELGRAND,
Membre de l'Institut.

(EXTRAIT.)

Pline le Naturaliste, mort, comme l'on sait, en l'an 79, et Sextus-Julius Frontinus, curateur des eaux sous les empereurs Nerva et Trajan, nous ont laissé, l'un, une histoire complète des eaux de Rome, et l'autre des documents très-étendus sur les aqueducs.

Procope, qui vivait sous Justinien Ier, a écrit sur les aqueducs quelques phrases qui ont fort embarrassé les archéologues.

Ces documents originaux ont été l'objet d'innombrables commentaires. Parmi les plus célèbres, je citerai ceux de Baccius, G. Philander, Nardini, Fabretti, Alberto Cassio, Piranesi. Alberto Cassio, qui écrivait en 1756, commence ainsi son *Histoire des aqueducs* : « *Da molti è stato scritto delle acque e de sontuosi condotti che le scaricavano in Roma.....* » Le nombre des écrivains qui ont traité le même sujet n'a pas diminué depuis cette époque. Il semble que tous ceux qui voient les magnifiques ruines des aqueducs éprouvent le besoin de communiquer aux autres leurs impressions.

A l'époque où ces anciens commentaires ont été écrits, l'art de conduire les eaux était encore dans l'enfance, et les écrivains modernes qui se sont occupés des aqueducs sont plutôt archéologues qu'ingénieurs; ils n'ont donc guère considéré les aqueducs au point de vue technique. Cependant Rondelet, en France, a publié, en 1820, une traduction de Frontin, accompagnée d'explications techniques très-intéressantes. M. Rozat de Mandres, ingénieur en

chef des Ponts et Chaussées, a donné un bon abrégé de ce livre. La bibliothèque des Ponts et Chaussées possède, en manuscrit, une traduction du même ouvrage, due à Prony.

MM. Commaille et Lambert, chirurgiens militaires, ont publié, en 1862 et 1864, des Notices intéressantes sur les eaux de Rome. Je ne connais pas les ouvrages qui, certainement, ont été publiés en Italie sur le même sujet dans les temps modernes. Les ingénieurs italiens, si renommés pour leurs travaux sur l'hydraulique, n'ont pas négligé les aqueducs.

*Des sources.*

« *Mentre Roma per cosi dir, fù bambina,* dit A. Cassio, *ristretta nel solo colle Palatino...., bastolle di ber l'acque salubre del vicino suo Tevere.* » Il paraît, en effet, que la ville naissante s'est contentée d'abord de l'eau salutaire que lui fournissait son voisin le Tibre, à laquelle s'ajoutait l'eau plus agréable des sources de la localité. On trouvait au pied du Cœlius la fontaine de Mercure, au mont Palatin la fontaine de Saturne; la fameuse grotte de la Louve laissait couler l'eau Lupercale; dans le voisinage jaillissait la source de Castor et Pollux. A. Cassio parle encore de quatre autres sources, celles de Lautule, de Picus et de Faune, de Cybèle, de la nymphe Égérie. La plupart de ces fontaines coulent aujourd'hui sous les décombres de Rome. Il mentionne aussi l'eau argentine, qui n'est pas décrite par les anciens. MM. Commaille et Lambert ont analysé l'eau de Saint-Damas, qui jaillit au Vatican, une des meilleures de Rome.

On voit par là que l'emplacement choisi par Romulus et Rémus pour fonder leur ville ne manquait pas d'eau. Jusqu'en 441, époque de la dérivation d'Appia, les Romains ont pu se contenter de celle qu'ils trouvaient pour ainsi *dire sous leurs* pieds. Ils faisaient d'ailleurs grand cas de

l'eau de puits, comme le prouve le passage suivant de Pline le Naturaliste : « Quelle est la meilleure de toutes les eaux? C'est l'eau de puits, comme cela est généralement admis dans les villes (1). »

Lorsque Rome, devenue riche et puissante, ne s'est plus contentée de l'eau qu'elle trouvait dans son enceinte, elle n'a eu que l'embarras du choix, car aucune ville au monde ne se trouve dans des conditions aussi favorables pour s'alimenter en eau de sources.

Les sources les plus rapprochées de la ville se trouvent sur la plaine ondulée, si connue des touristes sous le nom de *Campagne de Rome;* c'est, comme on le sait, un terrain d'origine volcanique. Les sources les plus remarquables, celles qui ont été dérivées à Rome, y forment trois groupes : le plus rapproché de la ville est très-voisin de l'Anio. Il comprend les sources de Virgo, d'Appia et d'Augusta, affluent d'Appia, qui, suivant Frontin, se réunissait à l'aqueduc principal aux Gemelles, à la porte de Rome. De tous les aqueducs de Rome, Appia est celui dont il reste le moins de traces. Mais les sources sont encore visibles et jaillissent, d'après la carte de Fabio Gori, au lieu dit *Rustica*.

La source de Virgo est la même que celle qui alimente encore aujourd'hui l'aqueduc la Vergine. Elle est très-voisine de l'Anio (2), à 2300 mètres environ à l'est de Rustica. Frontin rapporte l'anecdote à laquelle cette eau célèbre doit son nom. Ce fut une jeune fille (*virgo*) qui fit connaître une des veines de la source à des soldats qui cherchaient de l'eau. Une peinture commémorative du fait

---

(1) *Ex quonam ergo genere maxime probabilis contingeț? Puteis nimirum, ut in oppidis constare video.* (Pline le Naturaliste, livre XXXI, chap. XXIII.)

(2) Je conserve le nom latin de cette rivière. Aujourd'hui l'Anio porte le nom d'*Aniene*, entre les sources et Tivoli, et de *Teverone* entre Tivoli et le Tibre.

existait encore du temps de Frontin dans un petit temple érigé près de la source (1).

Le second groupe alimentait l'aqueduc dont les ruines figurent sur toutes les cartes, depuis Fabretti, sous le nom d'*Alexandrina*. Suivant Fabio Gori, on a trouvé une inscription qui prouve qu'il a été construit par Trajan et Adrien. Nous l'appellerons donc *Hadriana*. Cette même eau alimente aujourd'hui l'aqueduc la Felice.

Enfin, le troisième et dernier groupe est situé entre Frascati, ancien Tusculum, et le lac Albano; il comprend trois sources: la Tepula, qui coule encore au pied du village de Grotta-Ferrata, est la moins abondante de toutes les sources conduites à Rome. A 1500 mètres à l'est de Grotta-Ferrata jaillit la source de l'aqueduc Julia, qui est, au contraire, très-abondante. Plus à l'est encore se trouve la source de l'eau Crabra, que les fontainiers dérivaient en fraude à Rome, en la jetant dans Julia, mais qui, en réalité, appartenait aux Tusculans. L'empeur Nerva fit cesser cet abus, de sorte qu'il ne faut pas compter cette troisième source dans la distribution de Rome.

Les sources dont il vient d'être question sont toutes situées sur la rive gauche du Tibre, mais les terrains volcaniques auxquels elles doivent leur origine s'étendent au loin sur la rive droite; ils donnent naissance à de belles sources, dont plusieurs, situées en arrière du lac Sabattinus (aujourd'hui Bracciano), alimentaient l'aqueduc Trajana. D'autres jaillissent au fond de grands cratères volcaniques, qu'elles ont remplis d'eau et qui forment des lacs. Tels sont les lacs Bracciano, d'où sort l'eau Paola; Martignano, autrefois Alsietinus, d'où l'aqueduc Alsietina tirait son nom, etc.

Enfin, un dernier groupe de sources, le plus important de tous, est situé sur la rive droite de l'Anio, en amont de

(1) FRONTIN. chap. x.

Tivoli, entre les deux petites ville de Vicovaro et Subiaco.

Ces sources ne sortent plus du terrain volcanique, mais des roches calcaires de l'Apennin. Elles sont situées à très-peu de distance les unes des autres, un peu au-dessous du village d'Agosta; elles alimentaient les deux aqueducs les plus célèbres de Rome, Marcia et Claudia.

D'après l'édition de Frontin, publiée par Rondelet, les sources de Marcia seraient situées entre les voies Valeria et Sublacencis, vis-à-vis le 36e milliaire de ces voies, et seraient plus rapprochées de Rome que celles de Claudia, situées vis-à-vis le 38e milliaire de la voie Sublacensis : c'est une erreur. Il résulte, en effet, des recherches faites par M. le colonel Blumensthil, qu'au contraire les sources de Claudia sont les plus voisines de Rome, et que, d'ailleurs, les deux aqueducs avaient leur origine dans l'étendue du 38e milliaire de la voie Sublacensis.

D'après M. le colonel Blumensthil, les trois sources *Curtia*, *Cærulea* et *Albudina*, que Frontin attribue à Claudia, portent aujourd'hui les noms d'*Acqua-Santa*, lac de *Sainte-Lucie* et *première Sereine*. Les sources de Marcia sont désignées aujourd'hui sous les noms de *deuxième* et *troisième Sereines*. Une sixième source, Augusta, qu'on jetait à volonté, d'après Frontin, dans Claudia ou dans Marcia, s'appelle *Rosolina*; elle est très-voisine du village d'Agosta, qui lui doit son nom.

Ce groupe des sources de l'Apennin est à une grande hauteur au-dessus de Rome; d'après le nivellement de M. Blumensthil, la deuxième Sereine, l'antique Marcia, jaillit à l'altitude de 318 mètres, à 238 mètres au-dessus du point d'arrivée à Rome. Pour donner une idée de l'infériorité de la situation de Paris relativement aux sources, il suffit de dire que la source de la Dhuis, située à 131 kilomètres de la ville, n'est qu'à 128 mètres d'altitude; que la source d'Armentières, jaillit au bord de la vanne à 160 kilomètres du réservoir de Montrouge à l'altitude de 112 mètres;

que les points les plus élevés de Paris sont à 130 mètres au-dessus de la mer, c'est-à-dire au-dessus du niveau des sources à dériver.

Il convient maintenant d'examiner si la qualité des eaux de ces admirables sources répond à leur abondance. Les Romains, dépourvus de tout procédé d'analyse, savaient cependant se rendre compte aussi bien que nous de la bonté des eaux dont ils faisaient usage, et la science moderne a presque toujours ratifié leur choix. Ils estimaient surtout l'eau agréable à boire. L'empereur Nerva réserva pour la boisson l'eau Marcia, la plus réputée pour sa fraîcheur et sa limpidité (1).

Frontin considère comme une sorte de profanation qu'on ait pu employer cette excellente eau à des usages plus vils, aux bains et aux foulons (2). C'était sans doute par la même raison qu'on considérait comme excellentes les eaux de puits si peu estimées chez nous; il paraît d'ailleurs que les puits de Rome donnaient et donnent encore de l'eau de bonne qualité (3).

Les Romains appréciaient la bonne eau par les mêmes moyens pratiques que nous. Il fallait qu'elle cuisît bien les légumes; que, par le repos, il ne s'y formât pas de dépôt vaseux; que, par l'ébullition, elle ne produisît point d'incrustations adhérentes sur les parois des vases : elle devait être sans saveur ni odeur. Ils conservaient la fraîcheur de l'eau en la mettant à l'abri de la lumière, mais cependant en la laissant exposée à l'action de l'air.

Ils condamnaient les eaux vaseuses (4); Anio Vetus, tou-

---

(1) FRONTIN, chap. XCII.

(2) FRONTIN, chap. XCI.

(3) PLINE le Naturaliste, livre XXXI, chap. XXIII.

(4) *Refert.... Si legumina tarde pereoquunt, si liquatæ leniter terram relinquunt, decotœque crassis obducunt vasa crustis. De cetero aquarum salubrium sapor, odorve nullus esse debet.*

*Damnantur in primis fontes, que cœnum faciunt....*

*Frigori et opacitas necessaria, ut que cœlum videant.* (PLINE le Naturaliste, *livre XXXI*, chap. XXII.)

jours trouble, était réservé pour l'arrosage des jardins (1). Frontin ne comprend pas qu'Auguste, prince d'un esprit si droit et si sensé, ait pu dériver l'eau peu salubre du lac Alsiétinus (2).

Pline considérait que l'eau Marcia, la meilleure du monde par sa fraîcheur et sa limpidité, avait été donnée à Rome, parmi tant d'autres avantages, par la bienveillance des dieux (3).

Il ne paraît pas que les Romains aient connu l'art de filtrer l'eau, et c'est sans doute une des raisons qui leur faisait repousser de la consommation les eaux troubles et en général les eaux de rivière. Ils cherchaient à obtenir une sorte de clarification en laissant l'eau au repos dans des piscines; six des aqueducs traversaient ces bassins épuratoires. C'étaient Anio Vetus, Marcia, Julia, Tepula, Anio Novus et Claudia (4).

Rondelet a donné d'excellentes figures des piscines. C'étaient de vastes puisards souvent à deux étages; l'eau entrait par le fond et ressortait par l'étage supérieur. Ces bassins étaient beaucoup trop petits pour produire une véritable clarification. Les matières grossières entraînées par l'eau, le gravier et le sable, devaient y rester, mais la vase ne s'y déposait certainement pas. L'eau d'Anio Vetus, si constamment trouble, et même celle d'Anio Novus, quoique plus claire, devaient en sortir à peu près aussi limoneuses qu'en y entrant (5); ce qui le prouve, c'est que

---

(1) Frontin, chap. xcii.

(2) Frontin, chap. xi.

(3) Pline le Naturaliste, livre XXXI, chap. xxii.

(4) Frontin, chap. xix et xxi.

(5) Lorsqu'on laisse une eau limonneuse en repos, il se forme d'abord au moment même où le mouvement cesse un premier dépôt qui renferme toutes les matières grossières entraînées, notamment le gravier et le sable. Si le repos est suffisamment prolongé, les vases en suspension dans l'eau s'abaissent en nuage et forment une seconde couche au-dessus de la première. Certaines eaux restent louches pendant des mois entiers de repos :

Nerva sépara l'eau d'Anio Novus, de celle de Claudia, dont elle altérait la pureté (1).

Le même prince fit, vers la prise d'eau d'Anio Novus, des travaux considérables pour faciliter la clarification par le repos (2).

Pourquoi les Romains faisaient-ils passer par les piscines des eaux de sources qui étaient naturellement limpides, telles que Marcia, Julia, Tepula et Claudia?

C'est une question qui vient très-naturellement à l'esprit, surtout lorsqu'on ne sait pas que la plupart des grandes sources se troublent plus ou moins à la suite des pluies prolongées.

Parmi toutes les sources que la ville de Paris possède, une seule, celle de Saint-Philibert, ne s'est pas encore troublée depuis 1862.

Il en était de même à Rome; une seule des eaux dérivées, Virgo, ne se troublait jamais. C'est ce qui ressort d'une lettre très-intéressante de Théodoric, deuxième roi d'Italie, à son ministre Cassiodore. Cette lettre a été écrite vers l'an 500, et la plupart des aqueducs coulaient encore, s'ils ne coulaient pas tous; car Théodoric en fit la restauration complète. Voici la traduction libre et abrégée du passage de cette lettre qui nous intéresse :

« Voyez combien l'eau des aqueducs contribue à l'orne-
» ment de Rome! L'eau Virgo jaillit si pure qu'elle doit
» son nom, d'après l'opinion générale, à ce qu'elle n'est
» jamais souillée; car, tandis que les autres subissent la

---

telle est l'eau de la Loire. L'eau de Seine, lorsqu'elle est trouble, est encore légèrement louche après soixante-douze heures de repos absolu.

La capacité des piscines était telle, que l'eau des aqueducs y séjournait à peine pendant une heure. Le dépôt de gravier et de sable s'y formait donc; mais les matières fines restaient en suspension et s'écoulaient avec l'eau lorsqu'elle reprenait son cours.

(1) FRONTIN, chap. XCI.

(2) *FRONTIN*, chap. XCIII.

» violence des grandes pluies qui les troublent, elle seule » conserve son éternelle pureté (1). »

L'eau Claudia est nommée dans la même lettre.

Virgo était donc la seule eau de Rome coulant du temps de Théodoric, c'est-à-dire très-peu d'années avant le voyage de Procope, qui restât constamment limpide. On sait que Procope vit les onze aqueducs en service.

Il n'est pas étonnant, d'après cela, que les autres eaux de sources fussent dirigées dans les piscines épuratoires; elles ne s'y éclaircissaient certainement pas; elles y laissaient tout au plus les parties grossières du limon apporté par les orages.

Il est à remarquer qu'on n'a jamais fait de piscines pour Virgo.

J'insiste sur tous ces faits parce que plusieurs auteurs modernes, se basant sur quelques phrases d'Hippocrate, ont prétendu que les anciens considéraient les eaux de rivière comme les meilleures, tandis qu'au contraire ils cherchaient avant tout la limpidité et la fraîcheur, qui n'appartiennent qu'aux eaux de source et de puits.

Les Romains avaient donc des idées très-justes en pratique sur tout ce qui constitue la bonté et la salubrité de l'eau. Pline, qui accepte quelquefois trop légèrement les fables les plus grossières et les plus absurdes, est sur ce point d'une sagacité remarquable, on l'a déjà vu ci-dessus. Il combat d'autres préjugés qui ont persisté jusqu'à nos jours.

« Quelques personnes jugent de la salubrité de l'eau en

---

(1) « *Respiciamus aquarum capita quantum Romanis mœnibus præstent ornamentum. Currit aqua virgo, sub delectatione purissima, quæ ideo sic appellata creditur, quod nullis sordibus polluatur; nam cum aliæ pluviarum nimietate terrena commixtione violentur, hæc aerem perpetuo serenum unda mentitur.* »

Frontin donne une autre origine au nom de l'eau *virgo;* on l'a vu ci-dessus.

» la pesant; vaine exactitude, car rarement l'eau offre des » différences de pesanteur (1). »

On ne dirait pas mieux aujourd'hui; les termes vagues d'eau légère, d'eau lourde, sont encore très-habituellement employés.

Nous pourrions donc déjà admettre *a priori* que les eaux de Rome étaient propres à tous les usages domestiques; les Romains n'auraient pas dérivé à grands frais des eaux dures ou insalubres. Nous serons confirmés dans cette opinion par les analyses plus précises de la science moderne.

## *Analyse des eaux de Rome.*

MM. Commaille et Lambert ont donné l'analyse de quelques-unes des eaux dérivées par les Romains anciens ou modernes : de l'eau Vergine, ancienne Virgo; de l'eau Felice, ancienne Alexandrina, et, suivant Fabio Gori, ancienne Hadriana, et de l'eau Paola. On a dit ci-dessus que ces sources jaillissent des terrains volcaniques qui couvrent la campagne de Rome.

La température de l'eau Vergine a été trouvée de 14 degrés centigrades, quand celle de l'air était de 22 degrés; elle est limpide et très-agréable à boire et marque à l'hydrotimètre 18°,25.

L'eau Felice est, comme la précédente, limpide et agréable à boire; sa température est de 16 degrés, quand celle de l'air est de 28 degrés. Son titre hydrotimétrique est 22°,50.

L'eau Paola est tirée du lac Bracciano, ancien cratère de volcan; elle est désagréable à boire, chaude l'été, froide l'hiver. Chimiquement, elle est plus pure que les deux autres. Son titre hydrotimétrique est 11°,25.

---

(1) *Pline le Naturaliste*, livre XXXI, chap. XXIII.

Les tableaux suivants donnent les résultats des analyses de MM. Commaille et Lambert; j'ai seulement modifié la disposition des chiffres.

*Volumes du gaz en dissolution exprimés en centimètres cubes à* $0^{m},76$ *de pression.*

| | VERGINE (*Virgo*). | FELICE (*Hadriana*). | PAOLA. |
|---|---|---|---|
| Acide carbonique..... | 24,44 | 24,70 | 7,98 |
| Azote..... | 15,75 | 23,55 | 16,06 |
| Oxygène..... | 7,89 | 6,90 | 6,92 |
| Totaux... | 48,08 | 55,15 | 30,76 |

Ces quantités sont celles qu'on trouve habituellement dans les eaux de source qui ont parcouru un aqueduc d'une longueur notable.

*Analyse des matières solides en dissolution dans un litre d'eau.*

| | | VERGINE. | | FELICE | | PAOLA. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | gr | | gr | | gr | |
| Sels terreux. | Carbonate de chaux..... | 0,11394 | | 0,12221 | | 0,04155 | |
| | » de magnésie.. | 0,03486 | 0,14880 | 0,03855 | 0,16076 | 0,01862 | 0,06971 |
| | Sulfate de chaux..... | // | | // | | 0,00954 | |
| Sels alcalins. | Chlorure de sodium..... | 0,00621 | | 0,01043 | | 0,05289 | |
| | Sulfate de soude..... | 0,03193 | | 0,01713 | | // | |
| | Silicate de soude..... | 0,07624 | 0,11438 | 0,07624 | 0,10969 | 0,01619 | 0,07113 |
| | Sulfate de potasse..... | // | | 0,00589 | | 0,00205 | |
| | Iodure alcalin..... | Traces légères. | | Traces. | | Traces notables. | |
| Alumine et fer..... | | Traces. | | Traces. | | Traces. | |
| Matières organiques..... | | Traces sensibles. | | Traces. | | Traces notables. | |
| Totaux..... | | | 0,26318 | | 0,27045 | | 0,14084 |
| Eau combinée, matières organ., iodures, etc. | | | 0,04882 | | 0,00955 | | // |
| Ammoniaque..... | | | 0,000028 | | 0,0000614 | | // |

La quantité totale des principes fixes en dissolution dans ces eaux ne diffère pas très-sensiblement de celle qu'on trouve dans les bonnes eaux de Paris, Seine, Dhuis, Vanne. Mais la proportion de ces sels est essentiellement différente.

Les sels alcalins et terreux s'y trouvent en quantités presque égales, tandis que, à Paris, les sels terreux sont très-dominants et les sels alcalins sont presque négligeables.

MM. Commaille et Lambert ont reconnu que les eaux romaines ramenaient promptement au bleu le papier rouge de tournesol. Cette forte proportion de sels alcalins existe aussi bien dans la Vergine que dans la Felice et la Paola. Il est probable qu'elle se trouvait aussi dans les autres eaux dérivées des terrains volcaniques de la Campagne de Rome, c'est-à-dire dans Appia, Tepula, Hadriana et Trajana.

Je suis porté à croire que cette composition des eaux de la Campagne de Rome leur donne un très-léger arrière-goût d'amertume, qui serait sensible pour nous, Parisiens, habitués à des eaux complétement douces. J'ai constaté cet arrière-goût dans les eaux des terrains volcaniques de l'Auvergne, à Clermont et au Mont-Dore; quoique ce défaut soit léger et qu'on s'y habitue vite, il fait comprendre pourquoi on donnait si hautement à Rome la préférence aux eaux du groupe de sources de l'Apennin, et notamment à Marcia, qui, sortant d'un sol calcaire, étaient certainement moins chargées de sels alcalins que Virgo et Hadriana. Ces eaux de l'Apennin sont cependant beaucoup plus dures, comme le fait voir la comparaison des titres hydrotimétriques :

| | | |
|---|---|---|
| Terrains volcaniques. | Vergine..... | 18°,25 |
| | Felice..... | 22,50 |
| | Paola..... | 11,25 |
| Apennin 2e sereine (Marcia)..... | | 28,00 |

Marcia serait difficilement acceptée par nos industriels; mais les eaux de Rome n'alimentaient pas de machines à vapeur, et les Romains les appréciaient comme mes compatriotes les Bourguignous apprécient leurs limpides eaux des terrains jurassiques, quoiqu'elles ne soient guère moins dures que Marcia.

Voici, d'après MM. Commaille et Lambert, les titres hydrotimétriques de quelques autres eaux de Rome :

| | |
|---|---|
| Eau argentine, source du Velabre..... | 28°,25 |
| Eau de Saint-Damas, Vatican..... | 15,00 |
| Eau du Soleil, source des jardins Colonna... | 21,50 |
| Eau de la fontaine Égérie..... | 29,00 |
| Eau du Tibre au pont de Ripetta..... | 29,00 |
| Eau de l'Anio au pont d'Antemnæ..... | 48,00 |

Ces essais font voir que les eaux de rivière sont plus dures à Rome que les eaux de sources; c'est une raison de plus pour qu'on ait toujours donné la préférence à ces dernières.

*Les Romains connaissaient le siphon; mais ils n'en faisaient usage que dans leur petite canalisation. Pourquoi?*

Les Romains connaissaient le siphon; mais l'état peu avancé de la métallurgie dans ces temps anciens ne permettait pas d'employer ce moyen économique de franchir les vallées lorsque le volume d'eau à conduire était considérable; on ne faisait pas usage de tuyaux de fonte, et les tuyaux de plomb étaient fabriqués et posés d'une manière si défectueuse, qu'ils ne pouvaient résister à une grande pression.

Les joints des tuyaux manquaient de solidité, surtout dans les coudes, où le peu de rigidité du plomb et la poussée au vide produisaient de fréquents déboîtements. Les Ro-

mains le savaient bien, comme le prouve cette traduction d'un intéressant passage de Vitruve, sur l'emploi des conduites en plomb dans la traversée des vallées.

« Si l'obstacle ne forme pas un trop long circuit, il faut » le contourner; mais si la vallée est continue, on fera » descendre la conduite sur la déclivité, et, lorsqu'on ar- » rivera au fond, on la supportera sur de basses substruc- « tions pour prolonger la pente en forme de ventre (*ven- » ter*, χοιλια des Grecs); cette courbe se relevant en pente » douce en arrivant au coteau opposé, on forcera l'eau à » s'élever au sommet de ce coteau. Si la conduite n'était » pas disposée en courbe à grand rayon (*venter*), au fond » de la vallée, si elle y formait un coude (*geniculus*), l'eau » romprait et détruirait les joints des tuyaux (1). »

Vitruve connaissait donc l'emploi du siphon pour traverser les vallées et l'effet de la poussée au vide dans les coudes des tuyaux. Il conseille de remplacer ces coudes par des courbes à grand rayon, où en effet la poussée s'annule à peu près. Ce passage embarrasse un peu les commentateurs; Guillelmus Philander explique ainsi l'action du coude (*geniculus*), dans la poussée au vide : « C'est- » à-dire, si la conduite est tellement flexueuse et noueuse, » que lorsqu'elle arrive au fond de la vallée, elle ne se » développe pas par une pente continue, mais monte sur » le revers opposé par un angle non normal, par un angle » aigu (2)... »

---

(1) *Sin autem non longa erit circuitio, circumductionibus, sin autem valles erunt perpetuæ, in declinato loco cursus dirigentur, cum venerit ad imum, non alte substruitur, ut sit libramentum quam longissimum. Hoc autem erit venter* (*quod Græci appellant* χοιλιαν); *deinde cum venerit ad adversum clivum, quia in longo spatio ventris leniter tumescit, tunc exprimatur in altitudine summi clivi; quod si non venter in vallibus factus fuerit.... sed geniculus erit, erumpet et dissolvet fistularum commissuras.* (VITRUVE, livre VIII, chap. VII.)

(2) *Si ita flexuosus et nodosus erit canalis ut cum in imum vallis descenderit, perpetuo libramento non procedat, sed in adversum clivum a angulum non normalem, sed acutum dirigatur.*

Cette explication prouve que Vitruve connaissait mieux la pratique de l'hydraulique que son savant commentateur; pour qu'il y ait déboîtement dans les coudes, il n'est nullement nécessaire que la conduite soit flexueuse et qu'elle se replie sur elle-même à angle aigu; avec des angles parfaitement ouverts, des $\frac{1}{8}$ et même des $\frac{1}{16}$ de cercle, il y a, dans les coudes du siphon de l'aqueduc de la Dhuis, des poussées au vide de 20, 30 et même 40 000 kilog., et aucune conduite de plomb assemblée à emboîtement par les procédés des Romains, n'y aurait résisté.

Je démontrerai d'ailleurs que la forme des tuyaux ne se prêtait pas à une grande pression.

Cette discussion éclaire un point bien important de l'histoire des eaux de Rome. On croit généralement que les Romains ne faisaient pas usage des siphons ou conduites forcées (1). Au contraire, toute leur petite canalisation était disposée ainsi, et formait autant de siphons qu'il y avait d'usagers; cela saute aux yeux.

S'ils employaient rarement les siphons lorsqu'ils avaient beaucoup d'eau à conduire, ou des vallées profondes à franchir, s'ils préféraient les hautes et dispendieuses arcades, et prolongeaient les ramifications de leurs aqueducs jusqu'au milieu des villes, jusqu'aux châteaux d'eau, c'est que leurs gros tuyaux de plomb (le centenaire avait $0^m,60$ de diamètre moyen) étaient mal faits et mal assemblés, et sous la pression de l'eau se seraient déchirés et déboîtés. Néanmoins, lorsque les vallées à franchir étaient trop profondes, ils savaient très-bien remplacer leurs arcades par des siphons, et c'est ce qu'ils ont fait au mont Pila, près de Lyon (*voir* ci-après).

Le perfectionnement des instruments employés aux ni-

---

(1) Les Romains, du moins jusqu'au Bas-Empire, ne paraissent pas avoir connu l'usage des siphons pour franchir le fond des vallées.

(Commaille.)

vellements a donc donné de nos jours un premier avantage aux ingénieurs; l'emploi des conduites en fonte, et la perfection avec laquelle les tuyaux de plomb sont étirés et assemblés, leur en ont donné un autre bien plus considérable. En ce qui concerne la construction des aqueducs, ce dernier progrès est immense, puisqu'il permet de franchir non-seulement les vallées, mais des plaines basses entières, sans employer d'arcades. Ainsi l'aqueduc de la Dhuis comprend une longueur de siphons de 17130 mètres; plusieurs ont de 50 à 71 mètres de flèche. La longueur des siphons de l'aqueduc de la Vanne est de 21500 mètres, et leur flèche s'élève jusqu'à 46 mètres. Combien auraient coûté des arcades substituées à ces siphons?

Cette réserve faite, on peut dire que les ingénieurs reviennent peu à peu, de nos jours, au système romain, en ce qui concerne l'alimentation des grandes villes; ils vont chercher au loin des eaux à l'abri de tout soupçon, et les dérivent par l'action de la gravité, absolument comme leurs prédécesseurs du temps d'Auguste et de Claude. En France la plupart des villes sont alimentées par des aqueducs. La capitale elle-même, qui se trouve dans les conditions les plus mauvaises qu'on puisse imaginer, est entrée dans cette voie. Hors de France, New-York, Boston, Lisbonne, Madrid, Édimbourg, Glascow, etc., ont adopté ce mode d'alimentation.

La ville de Londres elle-même commence à s'émouvoir de l'état déplorable des eaux de la Tamise, et rêve à la plus énorme dérivation qu'une tête d'ingénieur ait pu imaginer.

L'art d'essayer les eaux et de les conduire depuis la source jusqu'à la porte des villes, n'est donc autre chose que le procédé antique mis au niveau de la science et de l'industrie modernes.

Mais, en ce qui concerne la distribution dans les villes,

nous allons voir au contraire que toutes les traditions des anciens doivent être abandonnées.

*Les appareils de jauge des Romains ne donnaient pas une quantité d'eau déterminée.*

Rondelet a déterminé la longueur du pied romain sur le pied gravé au Capitole; il l'a trouvée égale à $0^m,297$.

| | | | m |
|---|---|---|---|
| Semis..... | $\frac{1}{2}$ | de pied | 0,1485 |
| Triens..... | $\frac{1}{3}$ | » | 0,099 |
| Quadrans..... | $\frac{1}{4}$ | » | 0,07425 |
| Sextans..... | $\frac{1}{6}$ | » | 0,0495 |
| Uncia..... | $\frac{1}{12}$ | » | 0,02475 |
| Digitus..... | $\frac{1}{16}$ | » | 0,01856 |
| Semuncia..... | $\frac{1}{24}$ | » | 0,01237 |
| Duella..... | $\frac{1}{36}$ | » | 0,00825 |
| Sicilicus..... | $\frac{1}{48}$ | » | 0,00619 |
| Sextula..... | $\frac{1}{72}$ | » | 0,00413 |
| Scrupulum..... | $\frac{1}{216}$ | » | 0,00103 |
| Pas Romain..... | 5 | pieds | 1,485 |

Pour bien comprendre ce qui va suivre, il faut savoir que les eaux de chaque aqueduc, en arrivant à Rome, se répartissaient entre un certain nombre de cuvettes de distribution qu'on nommait *châteaux d'eau publics*.

Des calices ou orifices de jauge (*calix*) traversaient les murs de chaque château d'eau public, en nombre égal à celui des concessions, et se prolongeaient par une conduite de plomb ou de poterie, jusqu'à l'établissement à desservir.

Si cet établissement était un château d'eau privé, autre genre de cuvette de distribution, où les concessionnaires recevaient en commun l'eau qui leur était destinée, d'autres calices étaient fichés dans la paroi de cette cuvette *en nombre égal à* celui des concessionnaires et se prolon-

geaient par une conduite de plomb ou de poterie jusqu'à l'orifice de sortie de l'eau, chez l'usager.

Les calices de jauge ou modules étaient des tubes ronds en bronze d'un diamètre déterminé, et, comme on vient de le dire, ils traversaient la paroi des châteaux d'eau à un certain niveau au-dessous du plan d'eau.

Leur nombre, d'après Frontin, était de 25; voici leurs noms et leurs dimensions.

| NOMS DES MODULES. | DIAMÈTRES en doigts romains. | DIAMÈTRES en millimèt. | SECTION en centimètres carrés. | D'après Rondelet. — PRODUITS par 24 heures en mètres cubes. |
|---|---|---|---|---|
| Tuyau quinaire..... | 1,25 | 23,20 | 4,2275 | 60,000 |
| » sextaire..... | 1,50 | 27,81 | 6,0698 | 82,080 |
| » septénaire..... | 1,75 | 32,51 | 8,2957 | 117,660 |
| » octonaire..... | 2,000 | 37,1 | 10,8103 | 153,660 |
| » dénaire..... | 2,500 | 46,4 | 16,9093 | 240,000 |
| » duodénaire..... | 3,000 | 55,7 | 22,6484 | 345,600 |
| » quinzénaire..... | 3,750 | 69,5 | 37,9367 | 540,000 |
| » vingténaire..... | 5,000 | 92,8 | 67,6373 | 960,000 |
| Module de 25 doigts carrés. | 5,640 | 105 | 86,120 | 1222,500 |
| » 30 » | 6,180 | 115 | 103,344 | 1467,000 |
| » 35 » | 6,674 | 124 | 120,568 | 1711,440 |
| » 40 » | 7,134 | 132 | 137,792 | 1955,940 |
| » 45 » | 7,542 | 140 | 155,016 | 2200,440 |
| » 50 » | 7,982 | 148 | 172,240 | 2424,960 |
| » 55 » | 8,366 | 155 | 189,464 | 2689,500 |
| » 60 » | 8,740 | 162 | 206,688 | 2934,480 |
| » 65 » | 9,096 | 169 | 223,912 | 3178,500 |
| » 70 » | 9,440 | 175 | 241,136 | 3422,940 |
| » 75 » | 9,770 | 181 | 258,360 | 3667,440 |
| » 80 » | 10,090 | 187 | 275,584 | 3911,940 |
| » 85 » | 10,400 | 193 | 292,808 | 4156,480 |
| » 90 » | 10,702 | 199 | 310,032 | 4400,940 |
| » 95 » | 11,998 | 204 | 327,256 | 4646,400 |
| » 100 » | 12,282 | 209 | 344,480 | 4889,940 |
| » 120 » | 12,358 | 233 | 413,776 | 5867,940 |

Rondelet a calculé les débits indiqués dans la dernière colonne du tableau qui précède, en admettant les hypothèses suivantes :

1° Les centres des orifices étaient tous situés sur la même ligne horizontale, à 12 doigts (0,22277) au-dessous du niveau de l'eau ;

2° La longueur du calice était également de 12 doigts.

Cette base des calculs de Rondelet manque de solidité. La conduite partant du château d'eau et aboutissant chez le concessionnaire à l'orifice de sortie de l'eau était branchée sur l'extrémité du calice lui-même, sans solution de continuité. Les personnes les plus étrangères à la science de l'hydraulique comprendront sans peine qu'avec cette disposition il n'y avait pas de jaugeage. Si un concessionnaire maladroit avait placé l'orifice de sortie de sa conduite au niveau du château d'eau, il ne serait pas arrivé une goutte d'eau chez lui ; quel que fût le diamètre de son calice, toute l'eau qui lui était destinée serait restée dans le château d'eau.

Celui chez lequel l'eau arrivait à 1 mètre au-dessous du château d'eau, en recevait évidemment moins que celui qui, à la mêmes distance et avec une conduite de même diamètre, se trouvait placé à 2, 3 et 4 mètres plus bas.

Par conséquent, le produit de chaque module pouvait varier dans de larges limites à partir de zéro. Les débits attribués à chaque module dans le tableau qui précède ne sont donc pas exacts.

Le lecteur devra admettre ces chiffres, comme une simple indication assez peu justifiée ; il est impossible de calculer exactement le produit des jauges romaines, puisque ces produits étaient variables non-seulement d'un château à l'autre, mais encore dans chaque château d'eau.

J'indiquerai plus loin les moyens employés par les ingénieurs romains, pour atténuer autant que possible l'imperfection de leur appariel de jauge.

Il est singulier que Rondelet n'ait pas reconnu ce vice radical de la distribution romaine, puisqu'il donne, dans son ouvrage (*Planche VI*, *fig.* 7) la disposition des conduites au départ du château d'eau.

*Débits attribués aux aqueducs romains; discussion.*

Frontin a donné les débits des aqueducs romains exprimés en quinaires, d'après les registres de la distribution et d'après des jaugeages faits par lui.

Dans le tableau suivant, j'ai converti ces mesures en mètres cubes, en prenant, pour le débit du quinaire, le chiffre donné par Rondelet (60 mètres cubes par 24 heures). C'est une simple indication pour fixer les idées du lecteur; d'après ce qui précède, ces chiffres ne pourraient être l'expression de la vérité que par effet du hasard.

| | VOLUMES D'EAU DÉBITÉS | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | d'après la distribution. | | d'après les registres de l'État. | | d'après les jaugeages de Frontin. | |
| | Quinaires. | Mètres cubes par 24 heures. | Quinaires. | Mètres cubes par 24 heures. | Quinaires. | Mètres cubes par 24 heures. |
| Appia..... | 704 | 42240 | 841 | 50460 | 1825(1) | 109500 |
| Anio vieux..... | 1610 | 96600 | 1441 | 86460 | 4398 | 263880 |
| Marcia..... | 1935 | 116100 | 2162 | 129720 | 4690 | 281400 |
| Tepula (2)..... | 445 | 26700 | 400 | 24000 | 445 | 26700 |
| Julia..... | 803 | 48180 | 649 | 38940 | 1206 | 72360 |
| Virgo..... | 2504 | 150240 | 752 | 45120 | 2504 | 150240 |
| Absietina..... | 392 | 23520 | 392 | 23520 | 392 | 23520 |
| Claudia..... | 5625 | 337500 | 2855 | 171300 | 4607 | 276420 |
| Anio neuf..... | | | 3263 | 195780 | 4738 | 284280 |
| | 14018(3) | 841080 | 12755 | 763300 | 24805 | 1488300(4) |

Rondelet admet donc l'exactitude des jaugeages de Frontin, et tous ceux qui ont écrit après lui ont également admis que les aqueducs romains débitaient 1500000 mètres cubes environ par 24 heures.

---

(1) Il y a une faute d'impression dans Rondelet, qui porte 1285, tandis que Frontin donne 1825.

(2) Il faut retrancher Tepula tout entière; elle empruntait ses eaux à Julia, Marcia et Anio neuf. (FRONTIN, chap. LXVIII.)

(3) Rondelet porte 14029 quinaires, tandis que Frontin annonce 14018; l'erreur commise par Rondelet tient à ce qu'il a porté la somme du produit de la Claudia et de l'Anio neuf à 5636 quinaires, tandis que, d'après Frontin, elle est de 5625.

(4) D'après la deuxième table de Rondelet, le volume exprimé en mètres cubes s'élèverait à 3.720750 mètres cubes, faute de calcul inexplicable.

« Il résulte de cette table, dit Rondelet, que la quantité d'eau fournie par les neuf aqueducs de Rome pouvait équivaloir à une rivière de 30 pieds ($9^m,95$) de longueur sur 6 de profondeur, dont les eaux couleraient avec une vitesse de 30 pouces ($0^m,812$) par seconde, c'est-à-dire avec une vitesse égale à celle des eaux de la Seine dans les temps de leur hauteur moyenne. »

Le débit de cette rivière serait de 1333000 mètres cubes par vingt-quatre *heures.*

Cependant, en présence de données officielles si peu concordantes, il me semble qu'avant de faire un choix il faudrait au moins discuter les chiffres.

D'après la distribution, le volume total donné par les aqueducs aurait été de 14018 quinaires, ou de 841080$^{mc}$ par 24 heures. D'après les registres de l'État, ce volume aurait été de 12755 quinaires, ou de..... 765300 par 24 heures. Et enfin, d'après les jaugeages de Frontin, on devrait compter 24805 quinaires, ou..... 1488300

Remarquons que les deux premiers chiffres sont presque concordants, et si l'on examine les détails, on voit que les différences ne sortent guère, excepté pour l'eau vierge, des limites des erreurs qu'on commet assez communément aujourd'hui dans les opérations de jaugeage.

Frontin, au contraire, double le volume des registres de l'État.

Avant donc d'abandonner des chiffres officiels inscrits sur les registres de l'État, il faudrait examiner si réellement les jaugeages de Frontin reposent sur des bases solides.

Il n'en est rien malheureusement.

Voici, par exemple, comment il détermine en quinaires le débit d'Appia :

« Cependant, m'étant transporté aux Gémelles....., » j'ai trouvé que la veine d'eau qui coulait dans l'aqueduc » avait 1 $\frac{3}{4}$ pied ($0^m$,51968) de largeur sur 5 pieds ($1^m$,4848) » de hauteur, ce qui donne une superficie de 8 $\frac{3}{4}$ pieds » ($0^{mq}$,77162), ou de 2240 doigts carrés, qui font 1825 » quinaires (1). »

On voit, en effet, qu'en divisant la section fluide 0,77162 par 0,000423, section de l'orifice du quinaire, on trouve

(1) Frontin, chap. LXV.

pour quotient 1825, nombre de quinaires admis par Frontin (1).

Frontin concluait, de ce que la surface de la section mouillée était égale à celle de 1825 quinaires, que le débit de l'aqueduc était aussi celui de 1825 quinaires ou de 1825 orifices circulaires de $0^{mq},000423$ de section, fonctionnant sous une certaine charge. C'était assurément fort mal raisonner, puisque le débit d'un aqueduc varie non-seulement avec les dimensions de la veine fluide, mais aussi avec la vitesse de l'eau.

Frontin, ne tenant pas compte de cette vitesse, ne pouvait donc avoir rencontré juste que par un simple effet du hasard.

Quoiqu'il ne donne pas pour les autres aqueducs le mode de jaugeage employé, il paraît bien certain qu'il a procédé comme pour Appia, c'est-à-dire qu'il a déterminé la section mouillée de l'aqueduc et qu'il en a conclu le débit exprimé en quinaires sans tenir compte de la vitesse d'écoulement.

Il avait cependant reconnu que cette vitesse avait une certaine importance, car il dit, chapitre LXX, qu'il n'a pas jaugé l'eau de Virgo en tête de l'aqueduc, parce qu'elle y coulait très-lentement; il a choisi, pour faire cette opération, une localité voisine de la ville, au septième milliaire, où elle avait un cours plus rapide.

Il y a donc erreur dans les jaugeages de Frontin, erreur

---

(1) Si le quinaire débitait, comme le suppose Rondelet, 60 mètres cubes par vingt-quatre heures, ou $0^{lit},70$ par seconde, on trouve, par un calcul très-simple, que la vitesse d'écoulement correspondante était $1^{m},89$ par seconde, la section du calice étant $0^{m},000423$.

On trouve, par un calcul également très-simple, qu'avec un canal comme celui d'Appia, de $0^{m},52$ de largeur, rempli d'eau, sur $1^{m},48$ de hauteur, ayant par conséquent une section mouillée de $0^{m},77$, on obtient la vitesse de $1^{m},89$ nécessaire pour débiter 1825 quinaires avec une pente de $0^{m},0054$. Rondelet a trouvé, par des nivellements, que cette pente était de $0^{m},001543$; le débit donné par Frontin est donc trop grand.

non moins certaine dans les calculs de Rondelet sur la valeur du quinaire, de sorte que, jusqu'ici, tout ce qu'on a dit sur le volume d'eau distribué à Rome d'après ces deux auteurs n'est basé sur aucun calcul sérieux.

Il y a encore une autre cause d'erreur dans les jaugeages de Frontin; il dit qu'il a opéré dans la saison sèche, au mois de juillet et dans le reste de l'été. Or on sait aujourd'hui qu'en Europe la saison sèche pour les sources a lieu en septembre et octobre et qu'il y a une immense différence entre les basses eaux d'une année et celles d'une autre année (1). Rien ne prouve donc que Frontin ait opéré dans la saison des plus basses eaux.

On peut conserver des calculs de Frontin un document qui offre un intérêt réel; en multipliant par la section du quinaire 0,000423, le nombre de quinaires qu'il attribue à chaque aqueduc, on obtient la section mouillée de l'aqueduc le jour de l'opération. Voici les résultats de ce petit calcul :

| | $m^q$ |
|---|---|
| Anio vetus, en tête de l'aqueduc, section mouillée..... | 1,86 |
| Appia, aux Gémelles, au confluent d'Augusta, section mouillée..... | 0,772 |
| Marcia, en tête de l'aqueduc..... | 1,984 |
| Tepula..... | » |
| Julia, près du 6e milliaire..... | 0,510 |
| Virgo, vers le 7e milliaire..... | 1,059 |
| Alsiétina..... | » |
| Claudia, vers le 7e milliaire..... | 1,949 |
| Anio novus, en tête de l'aqueduc..... | 2,004 |

(1) Je citerai, par exemple, ce qui a été constaté par le jaugeage des sources que la ville de Paris possède dans la vallée de la Vanne. Une de ces sources, celle de Theil, jaugée en 1855 avant les sécheresses extraordinaires de ces dernières années, avait donné 298 litres par seconde; à la fin de 1865, son débit est tombé à 85 litres, moins du tiers de ce qui avait été obtenu par les premiers jaugeages. Il est vrai que, depuis 300 ans, on ne trouve pas d'exemple d'une sécheresse comparable à celle que nous subissons depuis 1857.

Ces chiffres font voir immédiatement que Frontin n'opérait pas dans une année de basses eaux.

Ainsi, d'après les renseignements donnés par le colonel Blumensthil à M. l'ingénieur Darcel, les incrustations calcaires de l'aqueduc Marcia s'élèvent à deux niveaux, l'un correspondant aux hautes eaux à 1 mètre, l'autre aux eaux moyennes à $0^m,50$ au-dessus du radier. La largeur de la cunette en tête de l'aqueduc étant de $1^m,70$ vers la source, la section mouillée correspondant aux eaux moyennes est de $0^m,50 \times 1,70 = 0^m,85$, et non de $1^m,98$, comme le dit Frontin. Nous verrons, en effet, qu'il double à peu près la portée de l'aqueduc. Le périmètre mouillé était $2^m,70$.

J'ai cherché des documents plus précis pour établir au moins approximativement le débit des aqueducs.

On connaît le débit de l'aqueduc moderne Vergine, qui bien certainement dérive des mêmes sources que l'aqueduc antique Virgo; d'après M. Blumensthil, ce débit est de 3000 onces, de 20217 litres ou de 60651 mètres cubes par 24 heures.

Voici ce que m'écrit le colonel Blumensthil au sujet des débits de Marcia et Claudia :

« Les aqueducs Marcia et Claudia prenaient au plus » 10000 onces, la Rosolina n'y entrait pas ; le canal (fosso) » qui reçoit, pour la porter à l'Anio, l'eau des sources de » la Claudia et de la Marcia, est en outre alimenté par » une foule d'autres sources, et sa portée totale est d'envi- » ron 20000 onces. »

Le produit de l'once étant de $20^{mc},217$ par vingt-quatre heures, le débit total des deux aqueducs était donc de 202170 mètres cubes.

Ainsi, le débit de Marcia était sensiblement de 100000 mètres cubes. On arrive à une très-bonne vérification de ce nombre en se servant des données suivantes :

Section mouillée de l'aqueduc..... $\omega = 0^{mq},85$
Périmètre mouillé..... $\chi = 2^{mq},70$
Pente par mètre, d'après Rondelet..... $I = 0^{m},0023$

En introduisant ces nombres dans la formule de Prony, on obtient

Vitesse moyenne $v = 1^{m},45$;

d'où

Débit par seconde $Q = v\omega = 1^{m},23$.
» $24^{h}$ $= 1^{m},23 \times 86400 = 106488^{mc}$.

*Débit d'Appia.*

Section mouillée d'Appia, d'après Frontin..... $0^{m},77$
Périmètre mouillé..... $3^{m},48$
Pente par mètre de l'aqueduc, d'après Rondelet. $0,00154$

La vitesse par seconde correspondante est, d'après la formule de Prony, 0,98; Appia débitait donc par seconde..... $0,77 \times 0,98 = 755^{lit}$
et par 24 heures..... $755 \times 86400 = 65232^{mc}$
et non 109500, chiffre donné, suivant Rondelet, par le jaugeage de Frontin.

Nous avons vu que, d'après la jauge de Frontin, la section mouillée de Julia était égale à 0,51; d'après les figures données par Fabio Gori, la largeur de l'aqueduc était $0^{m},70$; ce qui donne pour la hauteur de l'eau

$$\frac{0,51}{0,70} = 0,73;$$

d'où l'on tire

Périmètre mouillé..... 2,16
Pente par mètre, d'après Rondelet..... 0,00154
D'où, vitesse moyenne..... $1^{m},13$
Débit par seconde..... $0,51 \times 1^{m},13 = 576^{lit}$

et débit par 24 heures = 49766 mètres cubes, et non

72360 mètres cubes, attribués par Rondelet au jaugeage de Frontin.

*Débit d'Anio vetus.*

La section mouillée d'Anio vetus est, d'après Frontin..... $1^{mq},86$

D'après Fabio Gori, la largeur de l'aqueduc était de $1^{m},10$; d'où l'on tire :

Périmètre mouillé..... $1,10 + 2\frac{1,86}{1,10} = 4^{m},48$

Pente, d'après Rondelet, I..... $0^{m},0023$

D'où vitesse moyenne v..... $1^{m},67$

» débit par seconde..... $3^{mc},11$

» » 24 heures..... $268704^{mc}$

*Débit d'Anio novus.*

La section mouillée d'Anio novus donnée par Frontin est égale à..... $2^{mq},00$

La largeur de l'aqueduc donnée par Fabio Gori, étant de $1^{m}$, on a, périmètre mouillé..... $5^{mq},00$

Pente, d'après Rondelet..... $0^{m},0023$

D'où vitesse moyenne v..... $1^{mc},65$

» débit par seconde..... $3^{mc},30$

» » 24 heures..... $283,120^{m}$

Le débit par 24 heures des neuf aqueducs était donc au maximum en nombre rond :

| | mc |
|---|---|
| Appia..... | 65000 |
| Anio vetus..... | 268000 |
| Marcia..... | 101000 |
| Tepula..... | 0 |
| Julia..... | 50000 |
| Virgo..... | 61000 |
| Alsietina (chiffre de Rondelet).... | 24000 |
| Claudia..... | 101000 |
| Anio novus..... | 283000 |
| Total..... | 953000 |

Ce total doit être trop grand, puisque Frontin a déterminé les sections mouillées dans une année qui n'était pas très-sèche; sans cela, il se rapprocherait des chiffres de la distribution (841080 mètres cubes) et des registres de l'État (763300); il est à croire que ces derniers nombres sont beaucoup plus voisins de la vérité que le total du jaugeage de Frontin.

*Canalisation.*

Le système de canalisation des Romains mérite une attention toute spéciale, parce qu'il s'est maintenu pendant toute la durée du moyen âge et, dans les temps modernes, jusqu'à ces dernières années.

Il existe même encore de nos jours dans quelques villes, notamment à Rome, et en France, à Clermont-Ferrand, etc.

Les conduites de distribution des anciens étaient en plomb ou en poterie; par conséquent, leur diamètre était limité et en général assez petit.

Le mode de distribution aujourd'hui admis à Londres et à Paris n'était donc pas praticable à Rome.

L'eau ne pouvait être conduite dans de grands réservoirs placés aux points culminants des villes et distribuée par une canalisation simple, commençant au réservoir par un petit nombre de conduites maîtresses de très-gros diamètre, se subdivisant à chaque carrefour en ramifications secondaires portant l'eau dans toutes les rues.

Le volume d'eau à distribuer étant énorme, et les conduites de distribution étant petites, il fallait nécessairement multiplier le nombre des cuvettes de distribution et prolonger les aqueducs jusqu'à ces cuvettes.

De là l'origine des châteaux d'eau publics et privés.

Les points de distribution étant nombreux et par conséquent l'étendue de terrain à desservir peu considérable, les conduites de petit diamètre des Romains devenaient suffisantes.

Mais ces conduites manquaient de solidité, et leur mode d'assemblage était défectueux.

Elles ne pouvaient donc, dans la distribution, être soumises à de grandes pressions comme dans les distributions modernes, où l'on ne craint pas de faire supporter aux conduites des pressions équivalentes à des colonnes d'eau de 50, 60, 80 et jusqu'à 100 mètres de hauteur.

Les conduites de poterie ne sont jamais solides quand elles sont soumises à une pression un peu forte; le moindre coup de bélier les fait rompre. On n'a pas encore trouvé un mode d'assemblage qui se prête aux variations de la température de l'eau.

Pour que des conduites de plomb soient solides, il faut non-seulement que leurs parois aient une épaisseur suffisante, mais il faut encore que leur section soit circulaire; tout le monde sait que les tuyaux mous en toile, en cuir, en caoutchouc, etc., prennent la forme d'un cylindre à base circulaire dès qu'on les remplit d'eau.

Il en est de même des tuyaux de plomb; quelle que soit la forme qu'on leur donne, dès qu'on les remplit d'eau soumise à une pression suffisante, ils s'arrondissent absolument comme les tuyaux de toile de nos jardins et les tuyaux de cuir des pompes à incendie.

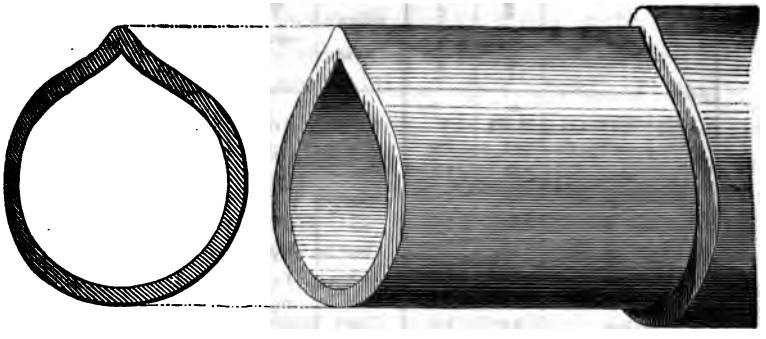
Lorsqu'ils ne sont pas étirés d'une seule pièce, comme les tuyaux modernes, lorsqu'ils sont formés d'une lame de plomb roulée, il faut que les bords juxtaposés de la lame soient solidement soudés. Enfin, il est nécessaire, lorsqu'ils sont en place, qu'ils soient bien reliés bout à bout par un nœud de soudure.

Or, les tuyaux romains n'étaient pas de forme circulaire; ils étaient piriformes, comme l'indiquent les diagrammes (*fig.* 1), et ils étaient reliés entre eux sans solidité.

Je vais d'abord chercher pourquoi les Romains avaient *adopté cette forme si* peu naturelle. Il semble si simple au

premier abord de faire les tuyaux circulaires, soit en les étirant, soit en roulant des lames de plomb sur un mandrin,

Fig. 1.



qu'on ne comprend pas pourquoi on a adopté une autre forme.

*Mode de confection et d'assemblage des tuyaux.*

Les tuyaux romains avaient 10 pieds de long ($2^m,97$); ils étaient formés de plomb en table roulé en forme de poire; ils prenaient leur dénomination de la largeur de la table de plomb (1), comme on le voit dans le tableau suivant :

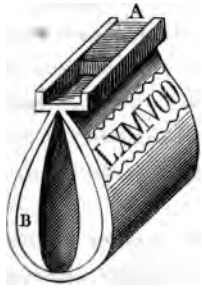
(1) *Namque quæ lamna fuerit digitorum quinquagenta, cum fistula perficietur ex ea lamna, vocabitur quinquagenaria, similiterque reliquæ.* (Vitruve, liv. VIII, chap. VII.)

| | LONGUEUR DU TUYAU. | ÉPAISSEUR PROBABLE. | LONGUEUR DE LA LAME | | POIDS | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | en doigts romains. | en mètres. | en livres romaines de $0^{k},3275$. | en kilogr. |
| | m | mm | | | | |
| Centenaire..... | 2,97 | 7 | 100 | 1,856 | 1200 | 393,00 |
| Octogénaire.... | Id. | Id. | 80 | 1,485 | 960 | 314,60 |
| Quinquagénaire. | Id. | Id. | 50 | 0,928 | 600 | 196,50 |
| Quadragénaire.. | Id. | Id. | 40 | 0,742 | 480 | 157,20 |
| Tricénaire..... | Id. | Id. | 30 | 0,557 | 360 | 117,90 |
| Vicénaire..... | Id. | Id. | 20 | 0,371 | 211 | 69,10 |
| Quinzenaire.... | Id. | Id. | 15 | 0,278 | 280 | 58,95 |
| Dénaire..... | Id. | Id. | 10 | 0,186 | 120 | 39,30 |
| Octonaire..... | Id. | Id. | 8 | 0,148 | 96 | 31,44 |
| Quinaire (1).... | Id. | Id. | 5 | 0,093 | 60 | 19,65 |

La jonction des deux lèvres de la lame était faite par divers procédés. Au Musée de Lyon, on possède un fragment de tuyau du siphon qui passait sur le pont-aqueduc du mont Pila. Ce tuyau a la forme indiquée au diagramme (*fig.* 2), calqué sur la figure qu'en donne Ronde-

Fig. 2.

*Fragment de tuyau dans le Musée de Lyon.*




A. Mastic servant de soudure. — B. Sédiment déposé par l'eau.

(1) Ne pas confondre avec le calice portant aussi le nom de *quinaire*, et qui, ayant $\frac{5}{4}$ de doigt de diamètre ($0^{m},0232$), n'avait que $0^{m},0729$ de circonférence intérieure.

let, et la petite rainure A est encore remplie d'un mastic qui formait le joint. Cet assemblage manque complétement de solidité et ne saurait résister à la pression de l'eau; aussi, au mont Pila, les neuf tuyaux qui formaient le siphon étaient-ils noyés dans un massif de maçonnerie qui empêchait le joint de s'ouvrir sous l'action de l'eau. Suivant Rondelet, l'aqueduc du mont Pila remonte au temps de Claude.

A Pompéi, les nombreux tuyaux qu'on trouve à peu près dans toutes les maisons sont soudés longitudinalement.

Les Romains avaient la recette de la soudure, comme on n'en peut douter en lisant ce passage de Pline : « On ap» pelle *tertiaire* l'alliage formé de deux parties de plomb » noir et d'une partie de plomb blanc.... Il sert à consoli» der les tuyaux (1). »

Le plomb blanc était notre étain, car Pline distingue ainsi les deux espèces de plomb : « Il y en a deux espèces, » le noir et le blanc; le blanc est le plus précieux; les » Grecs l'appellent *cassiteros*, et, si l'on en croit leurs fables, on le tire des îles de l'Atlantique (2). »

Il n'y a rien de fabuleux dans le récit des Grecs, et le minerai d'étain le plus répandu porte encore le nom de *cassitérite*.

Mais le reste du récit de Pline semble prouver que les Romains confondaient l'étain avec le plomb argentifère.

« Il est certain qu'il (le plomb blanc, l'étain) se produit » dans la Gallice et la Lusitanie.... Le plomb noir (le vrai » plomb) a deux origines : ou bien il provient de son pro» pre minerai dont on ne tire pas autre chose, ou on le » trouve allié à l'argent dans un minerai mixte. Lorsqu'on » traite le minerai, le premier métal qui sort du fourneau » est l'étain; le second est l'argent. La galène qui reste

(1) .... *Tertiarium vocant, in quo duæ nigri portiones sunt, et tertia albi,... hoc fistulæ solidantur.* (PLINE, livre XXXIV, chap. XLVIII.)

(2) PLINE, livre XXXIV, chap. XLVII.

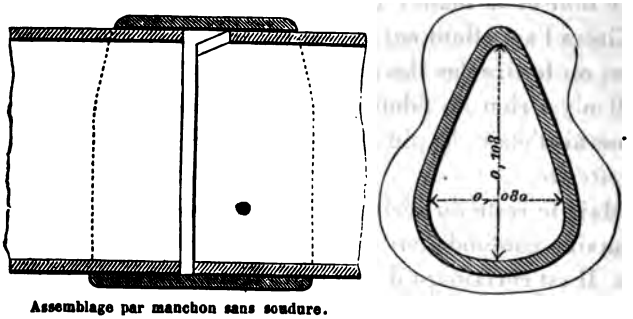
» après l'opération, traitée de nouveau, donne le plomb » noir (1). »

Est-il nécessaire de dire que le métal qu'on obtient le premier par ce procédé n'est pas de l'étain, mais du plomb légèrement argentifère, qui, par sa couleur plus blanche et sa dureté, ressemble un peu à l'étain.

Les Romains confondaient donc l'étain avec le plomb argentifère et devaient souvent, sinon toujours, employer ce dernier métal dans la composition *de leur soudure, de leur alliage tertiaire*, qui alors était entièrement composé de plomb et d'une très-petite quantité d'argent. C'est ce que j'ai eu la satisfaction de constater à Paris, dans un tuyau de plomb trouvé rue Gay-Lussac, par M. Vacquer, dans des constructions romaines, qui, probablement, remontaient au moins au IIe siècle (*fig.* 3).

Fig. 3.

*Tuyau gallo-romain trouvé à Paris, rue Gay-Lussac.*




Assemblage par manchon sans soudure.

Ce tuyau porte une soudure longitudinale et l'analyse du métal qui forme cette soudure prouve qu'il ne renferme pas trace d'étain.

Cette découverte a été un trait de lumière pour moi et

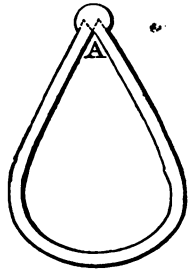
(1) *Plumbi nigri origo duplex est : aut in sua provenit vena, nec quidquam aliud ex se parit; aut cum argento nascitur, mixtisque venis conflatur. Ejus qui primus fluit in fornacibus liquor, stannum appellatur : qui secundus, argentum : quod remansit in formacibus, galena,.... hæc rursus conflata dat nigrum plumbum....* (Pline, livre XXXIV, chap. XLVII.)

m'a fait comprendre la forme défectueuse du tuyau romain et le mode non moins défectueux d'assemblage dont je vais parler.

Tout le monde sait que la soudure formée de deux parties de plomb et d'une partie d'étain, entre en fusion à une température plus basse que le plomb, de sorte que, avec un fer médiocrement chaud, on l'étend sur les deux lèvres de plomb à réunir : elle y adhère fortement et les relie; c'est ce qu'on appelle un nœud de soudure, et lorsque ce nœud est bien fait, il est aussi solide que le reste du tuyau; mais sous ce nœud la séparation des deux lames ou des bouts de tuyaux existe toujours, et il doit en être ainsi puisque le plomb ne fond pas. Cette discontinuité est donc un des caractères de la soudure moderne.

Mais si la soudure ne contient point d'étain, on ne peut la fondre sans fondre le tuyau lui-même, et la jonction des deux lèvres ne peut se faire par le même procédé. Dans le tuyau romain de la rue Gay-Lussac, il n'y a plus discontinuité sous la soudure; les deux lèvres de la lame sont réunies comme si le tuyau avait été coulé d'une seule pièce; les ouvriers ne voulaient pas croire qu'il eût été fait autrement.

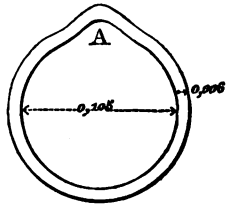
Fig. 4.




J'ai cherché à souder un tuyau formé d'une lame de plomb avec du plomb pur, et j'ai réussi en lui donnant la section piriforme et en coulant le plomb très-chaud sur les deux bords A de la lame faisant saillie à l'extérieur (*fig.* 4).

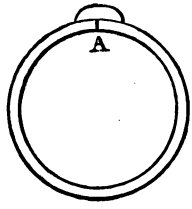
L'adhérence a été complète, la solution de continuité a disparu. Le tuyau, soumis à une pression de 3 atmosphères, a commencé à s'arrondir ; il a pris la forme circulaire à 8 atmosphères, et a supporté une pression de 18 atmosphères sans se déchirer à la commissure A des lèvres (*fig.* 5).

Fig. 5.




Je n'ai pas réussi en donnant d'abord au tuyau la forme circulaire; l'adhérence du nœud de soudure au-dessus de la commissure A était très-imparfaite (1) (*fig.* 6).

Fig. 6.



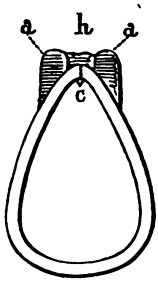

Au contraire, en employant la vraie soudure, on fait tous les jours des tuyaux ronds, même de très-gros diamètre, avec du plomb en table. Soit donc que la soudure des Romains, l'alliage tertiaire, fût toujours composé de plomb, soit qu'il y eût souvent fraude dans sa composition, on était conduit à adopter la section piriforme pour arriver avec certitude à faire la soudure longitudinale du tuyau.

(1) Ces intéressantes expériences ont été faites dans les ateliers de MM. Fortin-Herrmann frères, plombiers de la ville de Paris.

Il était important de savoir si les mêmes faits avaient été observés en Italie. J'écrivis, le 17 octobre 1865, à M. de Luca, professeur de chimie à Naples, qui me répondit, le 23 janvier suivant, que tous les tuyaux trouvés à Pompéi portaient une soudure longitudinale ; il ne me donna alors aucune indication sur la nature même du métal qui formait le joint. En 1867, en se rendant à l'Exposition universelle de Paris, il me dit qu'il avait constaté que ce métal nerenfermait pas d'étain.

En 1869, je priai M. l'ingénieur Darcel, qui allait à Rome, de prendre des informations sur les débris de tuyaux qu'on doit y trouver en grande abondance. Il m'a envoyé, le 30 mai, deux échantillons de tuyaux, avec la note suivante : « Je me suis fait expliquer leur fabrication par un » plombier; elle consistait à rouler sur un mandrin le » plomb en feuille suivant la forme voulue; les deux lè- » vres étaient appliquées l'une contre l'autre ; on faisait » de chaque côté une rigole en terre *aa* et on coulait du » plomb pour faire la jonction *b*. On voit souvent du plomb » qui s'est échappé en C, entre les deux lèvres (*fig.* 7). »

Fig. 7.




C'est exactement de cette manière que j'ai procédé en 1866 dans les ateliers de MM. Fortin-Herrmann.

« Pour faire les joints, on élargissait une des extrémités » avec un mandrin : on faisait pénétrer le bout de l'autre

» tuyau dans cet épanouissement, et l'on coulait du plomb » entre les deux. »

Les Romains n'assemblaient donc pas leurs tuyaux par des nœuds de soudure; ils les faisaient pénétrer l'un dans l'autre par emboîtement, comme l'indique M. Darcel; quelquefois on réunissait les deux bouts dans un manchon. C'est ce dernier mode d'assemblage qui a été mis en pratique dans la rue Gay-Lussac.

Comment le joint était-il rendu étanche dans le dernier cas? C'est ce que nous ne savons pas; peut-être lubréfiait-on les surfaces en contact avec un mélange d'huile et de chaux vive, comme on faisait pour les tuyaux en poterie (1).

On a vu ci-dessus, par un passage de Vitruve, que les joints des tuyaux romains ne résistaient pas à la poussée au vide dans les coudes des siphons. *Si geniculus erit,* dit cet auteur, *erumpet et dissolvet fistularum commissuras.* Cela tient à la mauvaise confection du joint de la conduite romaine. Nos tuyaux de plomb, au contraire, résistent on ne peut mieux à ces actions de l'eau; il n'est personne qui n'ait vu plier et couder ces tuyaux de toutes les manières dans les distributions d'étages des maisons, sans que le plombier se préoccupe en quoi que ce soit de la poussée au vide.

## *Châteaux d'eau.*

Les Romains étaient donc conduits à multiplier le nombre de leurs cuvettes de distribution, non-seulement pour

(1) *Ceterum a fonte duci fictilibus tubis, utilissimum est crassitudine binum digitorum, commissuris pyxidatis, ita ut superior intret, calce viva ex oleo lævigatis.* (Pline, livre XXXI, chap. xxxi.)

Je relève ici un contre-sens dans la traduction de M. Ajasson de Grandsagne, qui rend ces mots *crassitudine binum digitorum* par ceux-ci, *de deux doigts de diamètre;* le vrai sens est *de deux doigts* ($0^{m},037$) *d'épaisseur de paroi.* Le diamètre des tuyaux romains n'était pas limité à deux doigts.

diminuer le diamètre des conduites en diminuant la surface à desservir, mais aussi pour étager ces cuvettes, de manière à atténuer l'effet de la pression de l'eau sur les joints défectueux de leurs conduites.

Sous ce dernier rapport, leurs aqueducs étagés à diverses altitudes étaient merveilleusement bien disposés.

Les 9955 quinaires qui se distribuaient en ville, tant au nom de César qu'aux particuliers et aux services publics, étaient répartis, du temps de Frontin, entre 247 châteaux d'eau (1).

Les cuvettes de distribution se divisaient en châteaux d'eau publics et châteaux d'eau privés.

Le château d'eau public recevait l'eau de l'aqueduc ou d'une ramification de l'aqueduc et la répartissait entre les services publics et les châteaux d'eau privés par autant de calices et de conduites qu'il y avait de concessions à desservir.

Les habitants d'un quartier de la ville recevaient en commun l'eau qui leur était destinée dans leur château d'eau privé, par une conduite partant d'un château d'eau public, et la répartissaient entre eux par autant de calices de jauge et de conduites qu'il y avait de domaines à desservir.

Ce mode de distribution résulte clairement du passage suivant d'un des sénatus-consultes organiques rendus du temps d'Auguste :

« Sur quoi il a été arrêté : qu'aucun particulier ne pour-
» rait tirer l'eau des canaux publics ; que ceux qui auraient
» obtenu une portion d'eau seraient obligés de la tirer du
» château d'eau ; que les curateurs des eaux seraient tenus
» d'indiquer aux particuliers les endroits, soit au dedans,
» soit au dehors de la ville, où ils pourraient placer con-

(1) Frontin, chap. LXXVIII. Sous Justinien, le nombre des châteaux d'eau était de 1352.

» venablement leurs châteaux d'eau, desquels ils tireraient » l'eau qui leur aurait été délivrée en commun au château » public par les curateurs des eaux, etc. (1) »

Le château d'eau public était lui-même alimenté par une dérivation de l'eau d'un des aqueducs.

C'est ainsi que sont distribuées les eaux de beaucoup de villes en Italie, à Rome notamment; la distribution de Clermont-Ferrand, en France, est faite au moyen d'un château d'eau; il en était de même à Paris, et les derniers châteaux d'eau ont disparu il y a peu d'années.

Aujourd'hui, il existe dans chaque rue de cette dernière ville une conduite publique au moins, sur laquelle les particuliers piquent leurs branchements de prise d'eau, qui sont ainsi très-courts et peu dispendieux.

La prise d'eau antique coûtait, au contraire, fort cher à l'usager, qui devait payer sa part du château d'eau privé et de plus toute la conduite, souvent très-longue, qui reliait le château d'eau à son domaine.

Les concessions ne pouvaient donc être annuelles ou à courts termes, comme dans les distributions modernes; il fallait, pour que l'usager pût amortir les dépenses d'installation, accorder des concessions à vie ou perpétuelles, c'est-à-dire aliéner les eaux publiques.

L'eau coulant nuit et jour était perdue presque en totalité. Avec un volume d'eau énorme, tel qu'on n'en a jamais distribué dans aucune ville, on ne pouvait accorder des concessions à tous ceux qui en voulaient.

Les aqueducs Anio novus et Claudia furent construits parce que les sept aqueducs d'Agrippa paraissaient insuffisants (2).

La voie publique était encombrée par le faisceau des

---

(1) FRONTIN, chap. CVI (traduction de Rondelet).

(2) *Cesar qui Tiberio successit, cum parum et publicis usibus et privatis voluptatibus septem ductus aquarum sufficere viderentur;.... duos ductus nchoavit.* (FRONTIN, chap. XIII.)

conduites particulières qui partaient de chaque château d'eau pour alimenter les domaines à desservir.

*Vices de la distribution ; moyens employés par les Romains pour y remédier.*

Mais le vice radical de la distribution résultait de l'ajustage de la conduite de distribution au départ du château d'eau.

On a vu que cette conduite était adaptée à l'extrémité du calice et se prolongeait sans solution de continuité jusqu'au domaine du concessionnaire.

Par suite de cette disposition vicieuse, le produit d'un module était déterminé, non pas par son diamètre, mais par le diamètre de la conduite d'eau qui y faisait suite, par la longueur de cette conduite, et par la différence du niveau qui existait entre le plan d'eau du château d'eau et le centre de l'orifice de sortie chez le concessionnaire.

Le volume d'eau que recevaient les concessionnaires avec le même calice variait avec ces trois éléments.

Les Romains avaient très-bien reconnu ces vices de leurs jauges.

« Dans certains châteaux d'eau, dit Frontin, on adap-
» tait tout de suite, sur le calice, des tuyaux d'un plus grand
» diamètre, d'où il arrivait que le volume d'eau sortant du
» calice, n'étant pas contenu sur une longueur suffisante,
» remplissait facilement le tuyau plus large que le ca-
» lice (1). »

Les ingénieurs romains comprenaient donc très-bien que l'augmentation de diamètre des conduites à la suite du calice faussait leur jaugeage.

Ils savaient également que la longueur de la conduite et la différence entre le plan d'eau au départ et l'orifice de sortie exerçaient une grande influence sur le débit.

(1) Frontin, chap. cxii (traduction de Rondelet).

« Nous nous souviendrons que toute eau qui part d'un » lieu plus élevé et arrive au château d'eau en parcourant » un moindre espace, non-seulement donne un débit qui » correspond à son module, mais même dépasse ce débit; » qu'au contraire celle qui part d'un lieu moins élevé et » parcourt un espace plus grand devient paresseuse et ar- » rive en quantité moindre. Il faut donc, suivant le cas, » augmenter ou diminuer la concession (1). »

Tout en reconnaissant l'imperfection de leur jauge, les Romains n'avaient pas trouvé le correctif bien simple appliqué dans les derniers châteaux d'eau des temps modernes (2).

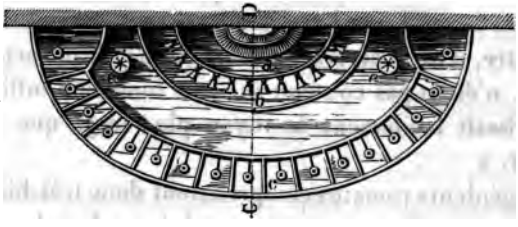
---

(1) *Meminerimus, omnem aquam, quoties ex altiore loco venit, et intra breve spatium in castellum cadit, non tantum respondere modulo suo, sed etiam insuperare. Quoties vero ex humiliore id est minore pressura longius ducatur, segnitia ductus modum quoque deperdere; ideo secundum hanc rationem aut onerandam esse erogationem, aut revelandam.* (FRONTIN, chap. XXXV.)

(2) Pour que l'orifice de jauge d'un certain diamètre donne un volume d'eau déterminé, il faut non-seulement qu'il soit soumis à une charge d'eau constante et déterminée, mais encore qu'il débouche à l'air libre.

Les *fig.* 8 et 9 sont celles du château d'eau de la fontaine Gaillon, le dernier, je crois, qui ait été construit à Paris.

Fig. 8.



La cuvette de distribution est composée de trois parties *a*, *b*, *c*, séparées par des cloisons.

L'eau portée par la conduite D tombe d'abord dans le compartiment *a*, où se produisent toutes les grandes fluctuations dues à la chute qui fausseraient la jauge. Douze orifices circulaires jettent l'eau dans le compartiment *b*, et les petites fluctuations produites par la chute sont détruites par une cloison qui est percée d'un nombre suffisant de trous. L'eau, dans les deux parties du compartiment *b*, est maintenue par un

Il avaient donc cherché divers palliatifs pour remédier à l'irrégularité du jaugeage.

J'ai dit que le curateur fixait l'emplacement où devait être construit le château d'eau privé où un certain nombre d'usagers recevaient en commun l'eau qui leur était destinée (1).

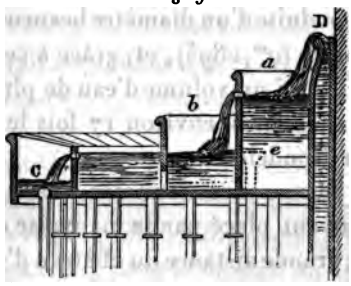
Evidemment, cette mesure était prise pour que le curateur plaçât le château d'eau le plus convenablement (*apte*) afin de corriger les trop grandes inégalités d'altitude et de distance des points à desservir (2).

Pour diminuer l'influence du diamètre de la conduite adaptée sur le calice et prolongée jusqu'au domaine de l'u-

---

tuyau de trop plein *e*, à un niveau constant, à 7 lignes au-dessus des orifices de jauge, percés dans la cloison qui sépare *b* de *c*; chacun de ces orifices a le diamètre voulu pour débiter l'eau attribuée à la concession. Le compartiment *c* est divisé en autant de petits bassins qu'il y a d'ori-

Fig. 9.




fices de jauge et de concessionnaires. La conduite particulière part du fond de chacun de ces bassins. Cet appareil de jaugeage est rigoureusement exact.

(1) *Animadverterentque curatores aquarum, quibus locis intra extraque urbem, apte castella privati facere possent, ex quibus aquam ducerent quam ex castello, communem accepissent.* [Texte du sénatus-consulte (FRONTIN, chap. CVI).]

(2) Les Romains croyaient régulariser le débit en plaçant tous les calices sur la même ligne horizontale :

« *Circa collocandos quoque calices observari oportet, ut ad lineam ordinentur; nec alterius inferior calix, alterius superior ponatur, inferior plus trahit.* » (FRONTIN, chap. CXII.)

Cela aurait été vrai si la conduite n'avait pas été adaptée au calice.

sager, on exigeait que cette conduite fût établie à partir du calice et sur une longueur de 50 pieds ($14^m,85$), avec le même diamètre que le calice (1).

Au delà de ces 50 pieds, l'usager pouvait prolonger sa conduite avec tel diamètre qui lui convenait.

L'objet de cette Notice ne me permet pas d'entrer dans de grands développements techniques pour faire comprendre l'importance de ces mesures.

Je me bornerai donc à donner une idée du degré de régularisation qu'on obtenait en faisant connaître le produit du quinaire dans diverses hypothèses.

Supposons qu'il n'y ait eu aucune règle : un riche patricien aurait facilement obtenu par son influence, que le château d'eau fût placé à côté de son domaine, à 20 mètres par exemple, et à la plus grande hauteur possible, soit à 7 mètres au-dessus de l'orifice de sortie; évidemment, il aurait adapté à l'extrémité du calice d'un quinaire ($0^m,0232$) une conduite d'un diamètre beaucoup plus grand, soit un quinzenaire ($0^m,0695$), et, grâce à ces dispositions, il aurait reçu chez lui un volume d'eau de plus de 1 000 mètres cubes par 24 heures, environ 17 fois le débit attribué au quinaire par Rondelet.

Prenons un autre concessionnaire moins riche, moins influent, se trouvant placé par la mauvaise chance du hasard à une assez grande distance du château d'eau, à 200 mètres par exemple, et seulement à 2 mètres au-dessous : obligé, par économie, de maintenir le diamètre du quinaire sur toute la longueur de la conduite, il n'aurait reçu, par 24 heures, que 3 mètres cubes d'eau.

Cette inégalité de 1 000 à 3 mètres cubes, pour deux concessions supposées égales, aurait certainement été intoléra-

---

(1) *Sed neque statim ad hoc liberum subjiciendi qualemcumque plumbeam fistulam permitatur arbitrium : verum ejusdem luminis, quo calix signatus est, per pedes quinquaginta, sicut senatus-consulto quod subjectum est, cavetur.* » (FRONTIN, chap. CV.)

ble. Supposons, au contraire, la règle appliquée par un curateur honnête et intelligent : le château d'eau privé aurait été placé à la plus grande distance possible des points bas et au contraire dans le voisinage des points hauts à desservir. Admettons que, pour la différence de niveau la plus grande (7 mètres, je suppose), la distance moyenne ait été de 200 mètres, et, pour les points les plus élevés (2 mètres par hypothèse au-dessous du château d'eau), de 50 mètres seulement; on aurait tenu rigoureusement à ce que, sur 50 pieds ($14^m,85$), le diamètre de la conduite fût égal à celui du calice.

Le riche concessionnaire, qui, à partir de là, aurait donné au prolongement de sa conduite le diamètre du quinzenaire de $0^m,0695$, aurait reçu, dans le premier cas..... $95^{mc}$ par $24^h$
et, dans le second..... 29 »

Le petit usager, obligé, par économie, de maintenir le diamètre du quinaire ($0^m,0232$) sur toute la longueur de la conduite, n'aurait reçu, dans le premier cas, que..... $27^{mc}$ par $24^h$
et, dans le second..... 29 »

On peut considérer ces nombres comme les limites extrêmes du produit quinaire dans la distribution romaine, en admettant la règle appliquée loyalement (1). La moyenne donne 61 mètres cubes pour le produit du quinaire, chiffre peu différent de celui de Rondelet; mais ces calculs ne sont basés que sur des hypothèses qui sont loin d'être justifiées.

Les inégalités qu'ils font ressortir sont énormes sans doute et très-choquantes si on les considère avec nos principes de justice; néanmoins, on voit que le plus pauvre usager recevait encore environ 30 mètres cubes d'eau par 24 heures au minimum, quantité très-grande, et comme nos idées

(1) Ces calculs ont été faits approximativement par la formule de Prony.

d'égalité n'avaient guère cours alors, chacun se tenait pour satisfait.

## *Gaspillage de l'eau.*

C'était donc par l'exagération de la distribution, par le gaspillage, moyen héroïque, que les Romains corrigeaient les vices de leurs jauges. On donnait à l'usager beaucoup plus d'eau qu'il ne lui en fallait, même quand son domaine était mal placé.

Frontin nous apprend, en effet, que le quinaire fut adopté du temps d'Auguste, parce que les anciens modules appelés *points* furent jugés trop petits (1).

Il paraît bien que toutes les concessions étaient alors d'un quinaire, car un des sénatus-consultes organiques dit que toutes les conduites de distribution doivent avoir le diamètre du quinaire sur 50 pieds, à partir du château d'eau (2).

Il y avait, du temps de Frontin, des concessions plus grandes encore, qui furent délivrées ou par plusieurs modules d'un quinaire, ou par un des modules équivalents indiqués ci-dessus; l'eau était reçue dans un seul tuyau, afin de ne pas labourer la voie publique par un trop grand nombre de tranchées (3).

Une ordonnance rendue en l'an 382 par les empereurs Gratien, Valentinien et Théodose, fixe à 2 ou 3 onces les

---

(1) *Dicunt, quod quinque antiqui moduli exiles et velut puncta, quibus olim aqua cum exigua esset, dividebatur, in unam fistulam coacti sunt.* (FRONTIN, chap. XV.)

(2) *Ne qui eorum quibus aquadaretur publica jus esset, intra quinquaginta pedes ejus castelli ex quo aquam ducerent, laxiorem fistulam subjicere quam quinariam.* (*Sénatus-consulte,* FRONTIN, chap. CVI.)

(3) *Eodem lumine plures quinariæ includuntur..... Est autem fere nunc in usum, cum plures quinariæ impetratæ ne in viis sæpius convulneretur, una fistula excipiuntur in castellum.....* (FRONTIN, chap. XXVII.)

concessions des grandes maisons, à $1\frac{1}{2}$ once celles des maisons ordinaires, à une demi-once celles des petites (1).

L'once étant de $1^{quin},12$ (2), les plus petites maisons, à la fin du Bas-Empire, recevaient donc encore plus d'un demi-quinaire, c'est-à-dire un volume d'eau qui, d'après les calculs précédents, devait être au minimum de 12 à 15 mètres cubes par 24 heures.

En résumé, dans les meilleurs temps du service des eaux de Rome sous les premiers empereurs, les plus petits usagers ne recevaient pas moins de 27 mètres cubes d'eau par 24 heures, et, dans le temps de la décadence, on leur en donnait encore 12 à 15.

Le volume moyen distribué aux abonnés de Paris est à peine de 3 mètres cubes par maison, et les maisons sont certainement plus grandes que n'étaient celles de Rome.

Aucune distribution moderne, si ce n'est encore celle de Rome, ne pourrait donner l'eau avec la libéralité de la ville antique.

J'ajouterai que cela est peu regrettable : la concession romaine n'était autre chose que le gaspillage organisé ; l'eau, comme je l'ai dit, coulait en pure perte la plupart du temps ; l'aliénation perpétuelle ou à long terme des eaux publiques était la conséquence forcée du système ; or toute administration intelligente doit rester maîtresse de sa distribution.

Le mode de jaugeage donnait lieu d'ailleurs à une multitude de fraudes énumérées par Frontin.

---

(1) *Summas quidem domus si lavacris lautioribus præsententur, binas non amplius, aquæ uncias, aut, si amplius exigerit ratio dignitatis, supra ternas neutique possidere; mediocres verò et inferioris meriti domus singulis et semis contentas esse decernimus. Si tamen hujuscemodi balneas easdem habere claruerit; cæteros verò qui mansionum spatio angustiore sustentantur, ad mediæ unciæ usum tantùm gaudere præcipimus.* (Rondelet, pages 134 et 136.)

(2) *Unciæ ergo modulus,.... capit quinariam et plusquam quinariæ octavam.* (Frontin, chap. xxxviii.)

La plus ordinaire consistait à poser des calices et surtout, à la suite du calice, des conduites d'un diamètre plus grand que celui accordé par le titre de concession (1).

Lorsqu'une concession passait dans d'autres mains, on perçait un nouveau trou dans le château d'eau ; mais on ne fermait pas l'ancien, et les fontainiers vendaient à leur profit l'eau détournée (2).

Les conduites de distribution étaient criblées de trous appelés *points*, qui étaient forés par un des fontainiers, désignés sous le nom caractéristique de *à punctis*. L'eau qui s'écoulait par un trou était vendue frauduleusement aux riverains.

C'était surtout sur les conduites des fontaines publiques et des pièces d'eau que cette industrie s'exerçait : elles étaient criblées de points, et il arrivait peu d'eau à destination (3) ; les concessionnaires n'auraient sans doute pas toléré de semblables abus.

Frontin, par sa vigilance, sut réprimer la plupart de ces abus. Il recommande à ses collaborateurs de marquer (*signare*) soigneusement les calices et les 50 premiers pieds des conduites (4) ; mais il est bien clair qu'après lui comme avant, les abus ont dû se développer sur une échelle d'autant plus grande qu'ils étaient inhérents au mode même de distribution. Tout cela prouve qu'il devait y avoir de

---

(1) *Ampliores quosdam calices, quam impetrati erant, positos in plerisque castellis inveni.....*

*In quibusdam, cum calices legitimæ mensuræ signati essent, statim amplioris moduli fistulæ subjectæ fuerunt.* (FRONTIN, chap. CXII.)

(2) ..... *Translata in novum possessorem aqua, foramen novum castello imponunt, vetus relinquunt quo venalem extrahunt aquam.* (FRONTIN, chap. CXIV.)

(3) *Has* (*fistulas*) *comperi per eum qui appellabatur a punctis, passim convulneratas,.... quo efficiebatur ut exiguus modus ad usus publicos perveniret.*

(4) *Ideoque illud adhuc quotiens signatur calix diligentiæ adiiciendum est ut fistulæ quoque per spatium quod senatus-consulto comprehensum decimus signentur.* (FRONTIN, chap. CXII.)

grandes lacunes dans l'organisation de l'administration des eaux de Rome, et me conduit naturellement à examiner quelle était cette organisation.

Il ne faut pas croire cependant qu'il soit facile de réprimer les abus dans une distribution d'eau.

La surveillance de tous ces appareils multipliés, qui échappent à l'attention publique parce qu'ils sont établis sous le sol, est, au contraire, extrêmement pénible et exige la plus minutieuse attention.

## ÉTUDES EXPÉRIMENTALES SUR LA TRANSFORMATION RÉCIPROQUE DES DEUX ÉTATS ALLOTROPIQUES DU PHOSPHORE;

PAR M. GEORGES LEMOINE.

Un grand nombre de phénomènes sont devenus, après une étude approfondie, l'expression d'un état d'équilibre atteint par la marche simultanée, plus ou moins rapide, de deux actions contraires. Tels sont : la décomposition mutuelle des sels, étudiée par Dulong et M. Malaguti; les phénomènes de dissociation, aujourd'hui si importants; la décomposition et la recomposition de plusieurs mélanges gazeux par l'étincelle électrique; la formation et la décomposition des éthers.

Parmi toutes ces réactions, il en est un groupe qui, au point de vue théorique, est évidemment plus simple que les autres : c'est le cas où la modification chimique correspond à une *allotropie*. La transformation réciproque de deux états allotropiques est le phénomène chimique le plus simple qu'on puisse concevoir, puisqu'il porte sur des molécules identiques, auxquelles on ajoute ou l'on retranche seulement une certaine quantité de chaleur.

Le phosphore rouge et le phosphore ordinaire présentent

l'un des exemples les plus frappants de ce genre de transformations. Une relation toute semblable, changeant un corps solide en un autre corps solide de même composition, mais volatil, se retrouve pour les substances suivantes :

Le cyanogène et le paracyanogène, dont la transformation a été étudiée en 1868 par MM. Troost et Hautefeuille (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* année 1868, 1er semestre, p. 735 et 795);

L'acide cyanique et l'acide cyanurique, examinés au même point de vue par MM. Troost et Hautefeuille (*Comptes rendus,* année 1868, 2e semestre, p. 1195 et 1345);

L'acide sulfurique anhydre, décrit par M. Marignac sous deux états isomériques distincts, fondant, l'un à 18 degrés, l'autre à 100 degrés;

Le chloral ordinaire, qui bout à 99 degrés, et le chloral insoluble, dont la transformation s'effectue vers 180 ou 200 degrés;

Deux dérivés de l'acide citrique : l'acide itaconique et l'acide citraconique, qui sont isomériques entre eux et peuvent passer de l'un à l'autre;

Le styrolène et le métastyrolène, dont les relations réciproques sont tout à fait parallèles à celles des deux états allotropiques du phosphore;

L'iodure de mercure, dont les deux modifications peuvent également être comparées à celles du phosphore.

Les transformations de ce genre embrassant, comme on le voit, des faits très-généraux, les lois élémentaires qui les régissent doivent être d'une haute importance en chimie. C'est dans cet ordre d'idées que j'ai entrepris l'étude complète d'un de ces cas particuliers. J'ai fait porter mes expériences sur le phosphore, parce qu'étant un corps simple, il semblait offrir les conditions théoriques les plus simples qu'on pût concevoir. Des recherches antérieures

sur les combinaisons du phosphore et du soufre m'avaient d'ailleurs préparé à affronter les difficultés et les dangers de ce genre de travaux.

Une dernière considération m'engageait à pousser à fond ces études. Au moment où je commençais à m'en occuper, M. Hittorf, professeur à l'Académie de Münster, publiait un Mémoire sur le même sujet : ce travail, d'après lequel les états allotropiques du phosphore auraient chacun une tension de vapeur distincte, ne tendait à rien moins qu'à renverser les idées scientifiques les mieux établies.

*Caractères généraux de la transformation du phosphore.* — M. Schroetter, qui a démontré rigoureusement l'identité de composition du phosphore rouge et du phosphore ordinaire, a déjà donné des indications importantes sur leur transformation réciproque (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXIV). Il a obtenu le phosphore rouge en chauffant le phosphore ordinaire à des températures comprises entre 230 et 260 degrés. Il nous a appris qu'au delà de 260 degrés, le phosphore rouge es transforme à son tour en phosphore ordinaire.

Lorsqu'on étudie cette question plus en détail, on ne tarde pas à reconnaître qu'au delà de 260 degrés on peut produire à volonté l'une ou l'autre des deux transformations inverses. Si l'on chauffe du phosphore rouge, il donne du phosphore ordinaire; si au contraire, à la même température et en vase clos, on chauffe du phosphore ordinaire, il donne du phosphore rouge. Chacune de ces transformations est généralement incomplète. En outre, le changement du phosphore rouge en phosphore ordinaire, au delà de 260 degrés, se produit avec beaucoup plus de lenteur qu'on ne paraît le croire. Dès à présent, je citerai à cet égard les expériences suivantes :

1° Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge dans un tube recourbé à la manière d'un appareil de distillation, et plongé au milieu de la vapeur de soufre à 440 degrés, la

transformation s'accomplit, mais si lentement, qu'au bout de trois heures et demie les $\frac{2}{3}$ environ du phosphore rouge peuvent encore rester inaltérés (1).

2° Dans un bain d'alliage, chauffé vers 500 degrés (température déterminée au moyen d'un petit thermomètre à air), ce même changement d'état allotropique est encore peu rapide. Même à cette température, on ne peut pas le comparer à une distillation produite par l'ébullition d'un liquide ou par la volatilisation d'un solide qui ne fond pas avant de se réduire en vapeurs.

La transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire et la transformation inverse pouvant toutes deux s'effectuer à une même température, on est conduit à les comparer aux phénomènes de dissociation, si bien étudiés dans ces dernières années. C'est cette comparaison que j'ai prise dès 1867 pour base de cette étude (*Bulletin de la Société chimique*, séance du 19 juillet 1867, t. VIII, p. 71). Dans cet ordre d'idées, la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire serait un phénomène analogue à celui de la décomposition du carbonate de chaux, si bien décrit par M. Debray. La transformation, en vase clos, s'effectuerait jusqu'à l'établissement d'une certaine force élastique maximum : elle serait parallèle à la vaporisation d'un liquide dans un espace limité.

Nous verrons plus loin que tel est, en effet, le sens général du phénomène, débarrassé de certaines circonstances

---

(1) De même, lorsqu'on chauffe un mélange de phosphore rouge et de sesquisulfure de phosphore $Ph^2S^3$, on peut recueillir tout le sesquisulfure avant qu'une portion bien notable du corps simple n'ait passé à la distillation. Il m'est arrivé, en effet, en faisant cette expérience à 440 degrés, d'obtenir à la distillation une substance solide : or j'ai montré ailleurs (*Thèses de Doctorat de la Faculté des Sciences de Paris;* 1865) que le phosphore ordinaire mêlé au sesquisulfure se liquéfie en se changeant en l'un des sulfures inférieurs de phosphore $Ph^2S$ ou PhS. Le sesquisulfure $Ph^2S^3$ bout vers 410 ou 420 degrés : à cette température, la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire est donc encore d'une extrême lenteur.

secondaires. Remarquons seulement dès maintenant que la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire est, à proprement parler, un *changement d'état chimique*. A vrai dire, ce qui le distingue surtout d'un changement d'état physique (1), c'est l'ordre différent de grandeur de la quantité de chaleur nécessaire pour la transformation. D'après M. Favre, 1 gramme de phosphore rouge, en se changeant en phosphore ordinaire, *absorbe* 911 calories (2). La grandeur de ce nombre est probablement la cause de la très-grande lenteur que nous avons reconnue tout à l'heure pour la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire.

C'est la recherche des lois numériques de ce changement d'état chimique qui fait l'objet du présent travail. Cette transformation y est étudiée simultanément à deux points de vue, celui de la *vitesse de transformation* et celui de la *limite*. La lenteur du phénomène permet de suivre sa marche progressive : elle fournit sur la vitesse de la réaction, sur l'influence du temps, des renseignements dont la portée est très-étendue, à cause des considérations générales qu'ils suggèrent. D'un autre côté, la transformation tend en définitive, comme je le montrerai, vers une *limite*, et cette limite est la même, quel que soit celui des deux états allotropiques qu'on prenne pour point de départ.

Mon Mémoire comprend les divisions suivantes :

1° Mode d'expérience;

2° Transformation du phosphore rouge dans le vide, dans un espace limité, porté tout entier à une même température;

---

(1) *Voir* la leçon de M. H. Sainte-Claire Deville sur *l'Affinité* (*Leçons professées à la Société chimique en* 1867).

(2) Ce nombre 911 est celui qui est donné à la page 55 de la *Thèse de doctorat* soutenue par M. Favre en novembre 1853 devant la Faculté des Sciences de Paris. Mais le véritable résultat des expériences développées aux pages 18 et 19 semble être 883 calories. L'erreur de calcul vient de l'emploi successif de 32, puis de 31 comme équivalent en poids du phosphore.

3° Transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire dans un espace limité, sous différentes pressions;

4° Transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire en présence d'un appareil de condensation;

5° Transformation du phosphore rouge en présence du cuivre;

6° Transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge;

7° Comparaison aux expériences de M. Hittorf;

8° Résumé et conclusions.

## § I. — Mode d'expérience.

Toutes mes expériences sont relatives à une même température de 440 degrés, qui est celle de l'ébullition du soufre à la pression atmosphérique (1). Il s'agissait, pour chaque détermination, de chauffer à cette température un ballon vide contenant un poids connu de phosphore, et d'effectuer ensuite, quantitativement, la séparation des deux états allotropiques.

Le phosphore rouge employé était celui qu'on trouve dans le commerce, mais il était traité successivement par l'eau et le sulfure de carbone, pour enlever l'acide phosphorique et le phosphore ordinaire; chacun de ces traitements était suivi d'une dessiccation vers 200 degrés dans un courant d'acide carbonique sec.

Le phosphore ordinaire employé était celui du commerce, choisi incolore et translucide.

L'un ou l'autre de ces deux états allotropiques était introduit en quantité connue dans des ballons en verre vert contenant de l'acide carbonique. Ces ballons étaient ensuite placés dans un bain d'huile et adaptés à un appareil qui

(1) M. Regnault donne pour cette température 447 degrés, et M. H. Sainte-Claire Deville 440 degrés. J'emploierai indifféremment ces deux nombres.

permettait à volonté d'y faire le vide ou de les remplir plus ou moins complétement de gaz azote. Lorsqu'il s'agissait du phosphore rouge, on faisait le vide et on chauffait à environ 250 degrés; cette haute température, insuffisante pour modifier l'état allotropique, assure la dessiccation du phosphore rouge, qui retient obstinément des traces d'eau. On introduisait ensuite l'azote, on faisait le vide, et l'on fermait à la lampe le col effilé du ballon, après avoir noté la température et la pression du manomètre.

Pour le phosphore ordinaire, on faisait le vide à 15 ou 20 millimètres près, et l'on chauffait vers 160 ou 200 degrés. Le phosphore entrait en ébullition, et chassait ainsi l'eau adhérente qu'un tube à chlorure de calcium absorbait à sa sortie du ballon. On fermait ensuite à l'ébullition cessante; de cette manière, après le refroidissement, le vide était sensiblement complet.

Le ballon ainsi fermé était chauffé à 440 degrés, en l'introduisant dans l'appareil employé par M. H. Sainte-Claire Deville pour prendre les densités de vapeurs (1). Après avoir chauffé le temps voulu, on retirait rapidement la marmite du fourneau à gaz, et l'on versait de l'eau chaude à sa surface pour assurer son refroidissement brusque. Grâce à cet artifice, la proportion des deux états allotropiques pouvait être considérée comme ne se modifiant pas sensiblement pendant la série de températures décroissantes traversées nécessairement lors du refroidissement.

L'opération la plus délicate consistait à déterminer les quantités des deux états allotropiques existant après le refroidissement. On commençait par ouvrir le ballon en cas-

(1) Le ballon était protégé contre les chocs au moyen de rondelles en tôle et de toiles métalliques. Après l'avoir retiré de la marmite, je m'assurais qu'il ne présentait pas de félures, en vérifiant l'absence de lueur dans l'obscurité. J'avais soin, jusqu'au moment de l'ouverture, de le conserver à l'abri de toute lumière, même diffuse : sans cette précaution, une petite quantité de phosphore ordinaire se changerait en phosphore orangé, insoluble dans le sulfure de carbone.

sant la pointe plongée dans du sulfure de carbone (1). Ce liquide étant rentré dans le ballon, on le faisait passer avec précaution sur un filtre taré de manière à retenir la totalité du phosphore rouge; on enlevait le phosphore ordinaire au moyen de lavages multipliés faits avec du sulfure de carbone presque bouillant (2). La dissolution du phosphore ordinaire était mise à part.

Le dosage des deux états allotropiques ainsi séparés était opéré par un ou plusieurs des procédés suivants :

1° *Pesée du phosphore rouge.* — Cette pesée s'effectue facilement au moyen d'un filtre taré. On assure l'absorption du sulfure de carbone en plaçant sous une cloche quelques morceaux de potasse caustique imbibée d'alcool. On reconnaît très-facilement si les lavages ont été suffisants, car, dans le cas contraire, le filtre se carbonise et même s'enflamme.

Ce mode de détermination donne le phosphore ordinaire par différence. Il est précis lorsqu'on est parti du phosphore rouge, pris en petite quantité. Au contraire, lorsqu'on a introduit de grandes quantités de phosphore rouge, la détermination devient incertaine. Elle est impossible lorsqu'on a pris le phosphore ordinaire comme point de départ, car le phosphore rouge formé est en croûtes très-dures, adhérentes aux parois du ballon.

2° *Pesée directe du phosphore ordinaire.* — Cette détermination donne des résultats toujours un peu approximatifs, mais ils peuvent être suffisants quand on dose des quantités assez grandes de phosphore ordinaire.

---

(1) Le sulfure de carbone avait été purifié par une distillation sur du chlorure de calcium : il avait subi d'ailleurs, sauf exception, le traitement indiqué par M. Cloëz pour lui enlever l'odeur fétide qu'il présente ordinairement (sublimé corrosif et suif).

(2) Dans ces manipulations si laborieuses, j'ai bien souvent constaté la production de l'hydrate de sulfure de carbone analysé par M. Duclaux (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, année 1867, 1er semestre, p. 1099).

La dissolution dans le sulfure de carbone est mise en rapport avec un réfrigérant descendant: on évapore très-lentement, en évitant l'ébullition. Le ballon est laissé ensuite sous une cloche où l'on provoque un dégagement d'hydrogène, et où l'on met de la potasse caustique imbibée d'alcool (1). Ce réactif, indiqué par M. Berthelot, est précieux pour toutes les expériences de ce genre; il absorbe peu à peu le sulfure de carbone qui reste encore après l'évaporation. Le phosphore se solidifie, et l'on pèse le ballon taré.

Très-souvent, la solidification du phosphore s'opère brusquement, et seulement au moment ou l'on soulève le ballon : c'est un nouvel et curieux exemple des phénomènes de surfusion, si bien étudiés dans ces derniers temps.

3° *Détermination analytique.* — On peut contrôler, par l'analyse, la détermination du phosphore; ce procédé est même applicable à tous les cas.

Le phosphore ordinaire contenu dans le ballon où il s'est solidifié, est attaqué par un mélange de 1 volume d'acide azotique pur et 1 $\frac{1}{2}$ volume d'eau distillée (2). Lorsque tout est dissous, une portion se trouve encore à l'état d'acide phosphoreux, que l'on doit suroxyder sous peine de s'exposer à des erreurs graves. Cette oxydation peut s'effectuer en réduisant le liquide au bain-marie, en présence d'un excès d'acide azotique. On peut se servir également

---

(1) Ce procédé pourrait être employé pour enlever les dernières traces du dissolvant aux huiles extraites de certains résidus au moyen du sulfure de carbone; ce liquide est en effet retenu obstinément, même lorsqu'on chauffe dans un courant de gaz.

(2) J'avais soin, dans chaque opération, d'adapter un appareil de condensation et de cohober le liquide distillé pour dissoudre les globules de phosphore entraîné.

Au liquide ainsi obtenu, j'ajoutais celui qui résultait de l'attaque du résidu obtenu en soumettant à l'évaporation spontanée le sulfure de carbone primitivement employé comme dissolvant. Ce sulfure de carbone, quoique éliminé par une distillation extrêmement lente, retient toujours de très-petites quantités de phosphore entraîné.

d'un courant de chlore; c'est ce réactif que j'ai le plus souvent employé. Le liquide étant saturé de chlore gazeux est abandonné quelques heures à lui-même, puis on chauffe légèrement pour chasser l'excès de gaz et compléter l'action.

Chaque expérience donne ainsi une certaine quantité d'acide phosphorique très-étendu; en en prélevant des poids connus, on peut répéter les dosages presque autant de fois qu'on veut.

Parmi tous les procédés analytiques que j'ai essayés, celui qui m'a paru le plus simple et le plus précis consiste à précipiter le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien en présence de l'alcool. Cette modification au procédé classique est employée couramment au laboratoire de l'École des Mines de Berlin. Son avantage vient de la propriété qu'a l'alcool étendu d'eau, de dissoudre le phosphate ammoniaco-magnésien moins facilement que ne le fait l'eau ammoniacale. Il dissout au contraire le sulfate de magnésie, de sorte qu'on peut laver le précipité plus longtemps sans craindre de l'entraîner.

La liqueur phosphorique étant saturée d'ammoniaque, j'y ajoute un excès de ce réactif égal à peu près au tiers du volume du liquide après la saturation, et je verse la quantité de sulfate de magnésie jugée nécessaire. J'ajoute ensuite un volume d'alcool à 36 degrés Baumé égal au quart du volume que le liquide présente à cet instant. Je fais reposer comme d'ordinaire trente-six heures. Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé avec un mélange de 1 volume d'ammoniaque, 1 volume d'alcool et 3 à 4 volumes d'eau.

4° *Détermination au moyen de liqueurs titrées.* — Ce procédé a pour but de doser immédiatement le phosphore ordinaire dissous dans le sulfure de carbone. Il repose sur l'emploi de dissolutions titrées de brome, faites avec ce même liquide.

Lorsque dans cette dissolution de brome on ajoute progressivement la dissolution de phosphore, la teinte rouge

foncé se modifie peu à peu : elle devient jaune par suite de la production du perbromure $PhBr^5$ ; mais en continuant à ajouter du phosphore, elle finit par devenir complétement incolore. Cette décoloration correspond à la formation du protobromure $PhBr^3$ et se saisit facilement ; elle est, par exemple, très-nette, lorsqu'à 10 centimètres cubes de sulfure de carbone contenant $0^{gr},422$ de brome, on ajoute une dissolution de phosphore contenant $3^{gr},9$ par litre (1).

En opérant d'une manière inverse, c'est-à-dire en versant peu à peu une dissolution de brome dans une dissolution de phosphore, le point de passage serait beaucoup plus difficile à saisir.

Les déterminations au moyen de dissolutions titrées de brome sont surtout précieuses lorsqu'on doit doser de petites quantités de phosphore dissous dans le sulfure de carbone ; il faut cependant que cette liqueur ne soit pas trop étendue, car alors la réaction serait beaucoup trop lente. Le titre des dissolutions de brome reste beaucoup plus constant qu'on ne pourrait le penser : il faut seulement avoir soin de les conserver dans des flacons à l'émeri bien bouchés, placés eux-mêmes sous une cloche.

*Détermination du volume offert à la transformation.* — La dernière détermination nécessaire dans chaque expérience était celle du volume du ballon. On le mesurait approximativement avant l'emploi au moyen du volume de l'eau, le remplissant jusqu'au col. La mesure définitive se

(1) Il est indispensable que le brome soit bien purifié. Celui dont je me servais avait subi, à deux reprises différentes, un traitement par l'acide sulfurique, suivi d'une distillation fractionnée.

La teneur de la dissolution résultait du poids de brome, déterminé directement avant de l'incorporer au sulfure de carbone. On peut la vérifier au moyen de phosphore rouge, qui, mis en excès, décolore immédiatement les dissolutions de brome dans le sulfure de carbone. Les procédés de dosage déjà mentionnés servent, du reste, de contrôle presque incessant. Enfin, j'ai vérifié l'exactitude de cette méthode au moyen de dissolutions de phosphore ordinaire bien desséché, faites directement en proportions connues.

faisait en pesant le ballon d'abord vide, puis plein d'eau distillée à une température connue (1).

Lorsque la quantité de phosphore rouge restant après la transformation partielle est un peu grande, il est nécessaire de tenir compte de son volume, car il diminue d'autant celui qu'occupe à 440 degrés la vapeur de phosphore ordinaire. Cette correction se fait facilement au moyen de la densité du phosphore rouge, à peu près égale à 2.

*Exemples d'expériences.* — Pour préciser davantage ce qui précède, je crois utile de donner en détail les déterminations numériques faites pour deux ou trois expériences prises parmi les plus satisfaisantes. Elles serviront d'exemples pour toutes les autres (2).

I. — Dans un ballon d'environ 516 centimètres cubes, on a introduit $0^{gr},928$ de phosphore rouge. Le vide a été fait deux fois en laissant rentrer de l'azote entre les deux opérations; j'ai ensuite fermé à la lampe. Au moment de la fermeture, la température était 210 degrés, et la pression dans l'intérieur du ballon, $15^{mm},8$; elle est donc, à 447 degrés, de

$$15,8 \times \frac{1+447\times 0,00367}{1+210\times 0,00367} = 23^{mm},6.$$

Le 15 juillet 1868, le ballon a été chauffé à 447 degrés: la distillation du soufre a été maintenue pendant huit heures consécutives.

Le 1er août, j'ai ouvert sur le sulfure de carbone, et j'ai fait la séparation des deux états allotropiques.

Le poids du phosphore rouge était $0^{gr},241$, soit pour le phosphore ordinaire : $0,928 - 0,241 = 0^{gr},687$.

La dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone a été

(1) Dans le résumé du présent travail, présenté à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus*, 25 septembre et 2 octobre 1871), la correction relative à la température de l'eau n'a pas toujours été faite. Elle ne modifie presque point les résultats.

(2) Ces descriptions détaillées d'expériences peuvent être passées à une première lecture.

évaporée au bain-marie pendant deux heures environ. Le ballon a été mis sous une cloche en présence de la potasse alcoolique. Le phosphore ordinaire, solidifié au bout de deux jours seulement, pesait $0^{gr},695$.

Je l'ai attaqué par l'acide azotique avec toutes les précautions indiquées plus haut, et j'ai obtenu un poids de dissolution phosphorique égal à $633^{gr},4$. Au mois de décembre suivant, j'en ai prélevé $126^{gr},5$ pour doser le phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésie, précipité en présence de l'alcool étendu. J'ai obtenu un poids de ($2MgO, PhO^5$) égal à $0^{gr},498$, soit $0^{gr},1378$ de phosphore pour les $126^{gr},5$, et $0^{gr},690$ pour les $633^{gr},4$ de dissolution totale.

Le volume du ballon, déterminé le 5 août, était de $520^{cc},5$ ($519^{gr},3$ d'eau à $22°,5$).

En résumé, la quantité de phosphore ordinaire donnée au bout de huit heures par $0^{gr},928$ de phosphore rouge, a été trouvée :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Par le 1er | procédé.... | $0^{gr},687$ | soit $0^{gr},690$. |
| » 2e | » .... | $0,695$ | |
| » 3e | » .... | $0,690$ | |

En ramenant tout à un ballon d'un litre, on a

$$\frac{0,928}{0,5205} = 1^{gr},78, \quad \frac{0,690}{0,5205} = 1^{gr},33.$$

II. — L'expérience précédente avait été faite avant l'époque où j'ai commencé à employer, comme moyen de dosage, les liqueurs titrées de brome. Voici un autre exemple où je me suis servi de ce réactif.

Dans un ballon de 518 centimètres cubes environ, j'ai introduit $8^{gr},296$ de phosphore rouge. Au moment de la fermeture, la température était 225 degrés et la pression dans l'intérieur du ballon $25^{mm},6$, ce qui correspond à $37^{mm},0$ pour 440 degrés.

Le 12 mars 1870, le ballon a été chauffé à 440 degrés, en maintenant cette température pendant huit heures consécutives.

Le 23 mars, j'ai fait la séparation des deux états allotropiques.

Le poids du phosphore rouge était $5^{gr},950$, soit pour le phosphore ordinaire, par différence $2^{gr},346$.

La dissolution du phosphore ordinaire dans le sulfure de carbone pesait $570^{gr},9$ et avait un volume de 447 centimètres cubes. Le dosage volumétrique a été fait en versant peu à peu, avec une burette graduée, la dissolution de phosphore dans un flacon contenant 10 ou 20 centimètres cubes de liqueur titrée de brome. Cette dissolution avait été faite en versant $52^{gr},375$ de brome dans le sulfure de carbone, et en amenant le liquide à un volume de $600^{cc},9$ (température $= 11°,8$). Il y avait ainsi dans 10 centimètres cubes de cette dissolution une quantité de brome exigeant, d'après les équivalents, $0^{gr},1126$ de phosphore pour former le protobromure $PhBr^3$. Dans trois essais successifs, il a fallu pour la décoloration :

| Liqueur de brome. | Dissolution de phosphore. |
|---|---|
| Avec 10 centimètres cubes.... | $21,6^{cc}$ |
| » 20 » | » .... $43,65 = 2 \times 21,82$ |
| » 20 » | » .... $43,10 = 2 \times 21,55$ |

Le dernier nombre est une limite inférieure, car la décoloration ne s'est achevée qu'en attendant quelques heures. En prenant ce troisième essai, on a pour quantité totale de phosphore

$$0,1126 \times \frac{447}{21,55} = 2^{gr},335.$$

Comme vérification, le phosphore a été encore dosé par pesée directe. J'ai prélevé un poids de la dissolution, égal à $359^{gr},6$ contenant par conséquent les $\frac{359,6}{570,9}$ du phosphore total. Cette portion de liquide, évaporée comme il a été indiqué, m'a donné $1^{gr},481$ de phosphore, ce qui, pour toute la dissolution, correspond à $2^{gr},351$.

Le volume du ballon, déterminé le 7 mai, était de $516^{cc},8$ ($516^{cc},3$ d'eau à $15°,7$).

En résumé, la quantité de phosphore ordinaire donnée au bout de huit heures par $8^{gr},296$ de phosphore rouge, a été trouvée :

| | | |
|---|---|---|
| Par la pesée du phosphore rouge..... | $2,346^{gr}$ | soit $2^{gr},340$. |
| Par les liqueurs titrées de brome..... | $2,335$ | |
| Par la pesée du phosphore ordinaire... | $2,351$ | |

En ramenant tout à un litre, on a

$$\frac{8,296}{0,5168} = 16^{gr},05, \quad \frac{2,340}{0,5168} = 4^{gr},53.$$

En tenant compte du volume de 3 centimètres cubes occupé par les $5^{gr},956$ de phosphore rouge résidu, la capacité du ballon se réduit à $513^{cc},8$, et l'on a

$$\frac{2,340}{0,5138} = 4^{gr},55.$$

III. — Je termine par une expérience faite en partant du phosphore ordinaire.

Dans un ballon de 481 centimètres cubes, j'ai introduit $14^{cc},70$ de phosphore ordinaire. Le vide ayant été fait, j'ai chauffé à 170-180 degrés. Le phosphore est entré en ébullition et y a été maintenu environ vingt minutes, de manière que les gouttelettes n'atteignissent pas le caoutchouc de raccordement. Le bain d'huile ayant été éteint, l'ébullition s'est un peu calmée, et j'en ai profité pour fermer à la lampe la partie effilée du ballon. La température était alors 165 degrés : le manomètre indiquait $29^{mm},1$, mais le ballon étant rempli de vapeurs de phosphore, on peut admettre qu'il ne contenait pas sensiblement d'autre gaz.

Par suite de la distillation, une petite quantité de phosphore était passée au delà de la partie effilée du ballon : son poids a été trouvé de $0^{gr},30$ : la quantité de phosphore restant dans le ballon était donc de $14^{gr},40$.

Le 5 mars 1870, le ballon a été chauffé à 440 degrés pendant huit heures.

Le 17 mars, j'ai ouvert sur le sulfure de carbone; le ballon rempli de ce liquide étant redressé, j'ai laissé la digestion du dissolvant se faire sous une cloche pendant deux jours. Grâce à ce contact prolongé, le phosphore rouge est devenu moins adhérent aux parois; il avait cédé sensiblement la totalité du phosphore ordinaire dont il était imprégné, et l'on n'était plus exposé à le voir s'enflammer spontanément sur le filtre, malgré des lavages répétés. Néanmoins, une assez grande partie du phosphore rouge est restée adhérente au verre, et il a été impossible d'en faire la pe-

sée directe. C'est donc simplement le phosphore ordinaire que j'ai pu doser.

Le dosage volumétrique a été fait au moyen de la même liqueur de brome que dans l'expérience précédente (correspondant à $0^{gr},1126$ de phosphore pour 10 centimètres cubes). La dissolution de phosphore ordinaire avait un volume total de $631^{cc},0$. Dans deux essais successifs, il a fallu $35^{cc},95$ et $35^{cc},90$ pour décolorer 10 centimètres cubes de liqueur de brome. En admettant $35^{cc},90$, la quantité totale de phosphore est $\frac{631,0}{35,9} \times 0,1126 = 1^{gr},979$.

Le dosage précédent a été vérifié par l'analyse. A cet effet, sur le volume total, 631 centimètres cubes, de la dissolution de phosphore, on en a évaporé 460 centimètres cubes. La liqueur phosphorique obtenue après l'action de l'acide azotique pesait $623^{gr},8$; une portion pesant $191^{gr},5$ a donné $1^{gr},588$ de pyrophosphate de magnésie, soit $0^{gr},4396$ de phosphore. La quantité totale est donc

$$0,4396 \times \frac{623,8}{191,5} \times \frac{631}{460} = 1^{gr},964.$$

Le volume du ballon a été trouvé de $485^{cc},5$ ($484^{gr},3$ d'eau à $23^{o},2$).

En résumé, la quantité de phosphore ordinaire laissée par $14^{gr},70$ au bout de huit heures, a été trouvée :

| | gr | |
|---|---|---|
| Par l'essai volumétrique... | 1,979 | soit $1^{gr},973$. |
| Par l'analyse..... | 1,964 | |

En ramenant tout à un litre et en tenant compte du volume $6^{cc},2$ du phosphore rouge résidu, on a

$$\frac{14,40}{0,4855} = 29^{gr},66, \quad \frac{1,973}{0,4793} = 4^{gr},12.$$

Le premier de ces nombres devrait subir une légère correction, provenant de ce que le phosphore ordinaire, quoique bien essuyé avec du papier buvard avant d'être pesé, contenait encore une certaine quantité d'eau incorporée et peut-être même adhérente. Mais une expérience directe, faite sur $20^{cc},816$ de phosphore ordinaire pesés avant et après fusion dans un courant d'acide car-

bonique sec, a montré que la différence des deux poids n'était guère que de 1 pour 100. La correction dont il s'agit est donc sans importance, surtout pour des poids répondant à 30 grammes par litre, ainsi qu'on le vérifierait au moyen des résultats des expériences décrites plus loin.

Une autre correction aurait été encore nécessaire pour le volume du ballon, à cause de sa dilatation jusqu'à 440 degrés. Cette correction produirait une augmentation de volume de 1 pour 100 environ. Je ne l'ai faite dans aucune des expériences, de manière que les résultats qui en seraient d'ailleurs très-peu affectés, restent tous comparables.

## § II. — Expériences sur le phosphore rouge chauffé dans le vide.

Lorsqu'on chauffe à 440 degrés, dans un espace vide et limité, un poids déterminé de phosphore rouge, on obtient une quantité de phosphore ordinaire, qui varie avec le volume de l'espace offert à la transformation, avec le poids de phosphore rouge employé, avec le temps pendant lequel la source de la chaleur a agi.

J'ai déterminé l'influence spéciale de chacun de ces éléments, en les faisant varier successivement d'une manière méthodique, et en cherchant à imiter la marche générale suivie par Dulong et Petit, dans leurs mémorables travaux sur les lois du refroidissement.

Les phénomènes qui devaient fournir naturellement une base de comparaison étaient ceux de la dissociation et de la vaporisation, que M. H. Sainte-Claire Deville a si intimement rattachés l'un à l'autre. J'étais porté à croire qu'en chauffant un temps suffisant un poids donné de phosphore rouge, il se transforme en phosphore ordinaire, jusqu'à ce que la vapeur produite ait atteint une force élastique maximum. Dans cet ordre d'idées, en prenant un excès de phosphore rouge, la quantité de phosphore ordinaire formée serait proportionnelle au volume de l'espace offert à la transformation : elle resterait la même, pour un volume

donné, quel que fût l'excès de phosphore rouge employé, et quelque prolongée que fût l'expérience : enfin, pour des quantités de phosphore rouge suffisamment petites, la transformation serait totale. De cette manière, si l'on cherchait à construire la courbe $y = f(p)$, reliant les quantités $y$ de phosphore ordinaire aux quantités $p$ de phosphore rouge employées pour un volume d'un litre, cette courbe se composerait d'une droite inclinée à 45 degrés, puis d'une droite parallèle à l'axe des $p$.

La transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire est extrêmement lente, par suite de l'énorme quantité de chaleur qu'elle absorbe. Il fallait donc, pour contrôler ces premières idées générales, chauffer le phosphore rouge pendant un temps suffisant. J'ai fait toute une première série d'expériences, les plus nombreuses en maintenant la température de 440 degrés pendant huit heures consécutives. Le temps étant ainsi constant, j'ai étudié successivement l'influence du volume et celle du poids de phosphore rouge employé.

*Influence du volume.* — Toutes les expériences conduisent à admettre, au moins comme première approximation, la loi suivante :

*Si des espaces de capacités différentes contiennent des quantités de phosphore rouge proportionnelles aux volumes, les quantités de phosphore ordinaire obtenues au bout d'un même temps sont elles-mêmes proportionnelles aux volumes.*

On en conclut immédiatement que la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire est avant tout un phénomène de tension de vapeur. Tout se ramène à l'étude de ce qui se passerait dans un ballon de 1 litre.

Dans les expériences, les volumes des ballons variaient de 80 à 600 centimètres cubes. Les quantités de phosphore rouge employées correspondaient à $1^{gr},8$; $4^{gr},9$; 16 grammes; 30 grammes; 100 grammes, et exceptionnellement

litre.

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. Phosphore rouge introduit. | DE L'EXPÉRIENCE. Phosphore ordinaire produit. | RAMENÉS A 1 LITRE. Phosphore rouge introduit. | RAMENÉS A 1 LITRE. Phosphore ordinaire produit. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Environ 1gr,8 de phosphore rouge par litre. | | | |
| 8 heures. | cc 498,1 | gr 0,903 | gr 0,663 | gr 1,813 | gr 1,33 |
| Id. | 520,5 | 0,928 | 0,690 | 1,78 | 1,33 |
| Id. | 278,6 | 0,529 | 0,373 | 1,90 | 1,34 |
| | | Environ 4gr,9 de phosphore rouge par litre. | | | |
| Id. | 453,3 | 2,229 | 1,302 | 4,92 | 2,87 |
| Id. | 170,0 | 0,843 | 0,490 | 4,96 | 2,88 |
| Id. | 248,6 | 1,255 | 0,694 | 5,05 | 2,79 |
| Id. | 333,4 | 1,624 | 0,920 | 4,87 | 2,76 |
| Id. | 545,5 | 2,707 | 1,585 | 4,96 | 2,91 |
| Id. | 476,3 | 2,348 | 1,366 | 4,93 | 2,87 |
| Id. | 63,9 | 0,313 | 0,183 | 4,90 | 2,86 |
| Id. | 599,4 | 2,930 | 1,699 | 4,89 | 2,83 |
| Id. | 583 | 2,885 | 1,631 | 4,95 | 2,80 |
| | | Environ 7gr,8 de phosphore rouge par litre. | | | |
| Id. | 587,1 | 4,558 | 2,090 | 7,76 | 3,56 |
| Id. | 566,7 | 4,471 | 1,943 | 7,89 | 3,43 |
| Id. | 604,2 | 4,756 | 2,188 | 7,87 | 3,62 |
| | | Environ 16 grammes de phosphore rouge par litre. | | | |
| Id. | 516,8 | 8,296 | 2,340 | 16,05 | 4,53 |
| Id. | 91 | 1,458 | 0,421 | 16,02 | 4,61 |
| Id. | 92,2 | 1,496 | 0,439 | 16,23 | 4,80 |
| Id. | 596,2 | 9,571 | 2,640 | 16,05 | 4,45 |
| Id. | 606,7 | 9,742 | 2,807? | 16,06 | 4,65? |
| | | Environ 30 grammes de phosphore rouge par litre. | | | |
| Id. | 414,4 | 12,530 | 1,819 | 30,24 | 4,45 |
| Id. | 477,3 | 14,517 | 2,039 | 30,10 | 4,33 |
| Id. | 153,7 | 4,601 | 0,686 | 29,94 | 4,52 |
| | | Environ 100 grammes de phosphore rouge par litre. | | | |
| Id. | 82,8 | 7,927 | 0,324 | 95,8 | 4,10 |
| Id. | 651,1 | 63,590 | 2,637 | 97,7 | 4,25 |
| Id. | 455,0 | 46,324 | 1,751 | 101,8 | 4,05 |

*Influence du poids de phosphore rouge introduit.* — Étudions les effets de cette influence d'après les nombres précédents, en comparant le phénomène à celui de la volatilisation des liquides.

1° Avec de *petites quantités*, la vaporisation d'un liquide est complète : on pourrait même déterminer la valeur de la force élastique maximum, en cherchant la limite au-dessous de laquelle le liquide tout entier se réduit en vapeur.

Avec le phosphore rouge, la fraction qui se change en phosphore ordinaire est d'autant plus grande, qu'on est parti de plus faibles quantités; on se rapproche de plus en plus d'une transformation complète; mais on ne l'atteint jamais.

Ainsi, l'on verra tout à l'heure que le phénomène est limité, pour de grandes quantités de phosphore rouge, par une sorte de tension maximum correspondant grossièrement à $4^{gr},5$ par litre. Or, lorsqu'on prend des quantités de phosphore rouge rapprochées de $4^{gr},5$ par litre, la transformation est loin d'être complète : elle ne l'est même pas avec $1^{gr},8$. En effet, au bout de huit heures :

| Phosphore rouge par litre. | | Phosphore ordinaire. |
|---|---|---|
| gr | | gr |
| 4,9 | donnent..... | 2,85 |
| 1,8 | » ..... | 1,33 |

Au-desous de $1^{gr},8$ par litre, les quantités de phosphore ordinaire se rapprochent davantage des quantités de phosphore rouge introduit, mais sans jamais leur devenir égales. Les déterminations suivantes avaient surtout pour but de compléter la courbe $y = f(p)$ et de fournir quelques données sur la direction de la tangente à l'origine. Une construction graphique montre que cette tangente est très-près d'être inclinée à 45 degrés; ce serait donc seulement en *partant* d'une quantité infiniment petite de phosphore

rouge qu'on aurait, au bout de huit heures, une transformation complète :

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. |
| | cc | gr | gr | gr | gr |
| 8 heures. | 618 | 0,553 | 0,507 | 0,89 | 0,82 |
| Id. | 602,0 | 0,381 | 0,361 | 0,63 | 0,60 |
| Id. | 586,3 | 0,335 | 0,323 | 0,57 | 0,55(1) |

2° Avec de *grandes quantités*, la vaporisation d'un liquide est limitée par une force élastique maximum. Un fait analogue se retrouve pour le phosphore rouge. Dès qu'on arrive à 16 grammes par litre, la quantité de phosphore ordinaire régénéré par litre varie d'une manière peu rapide ; elle ne s'éloigne pas trop de $4^{gr},5$.

Ainsi, en augmentant indéfiniment la quantité de phosphore rouge introduit, on n'augmente pas indéfiniment la quantité de phosphore ordinaire produit. Le phénomène est *essentiellement limité*, et, sous ce rapport, il se rapproche d'une manière remarquable du phénomène de la vaporisation des liquides.

---

(1) Dans ces trois expériences, on a vérifié que le résidu, chauffé dans un petit tube d'essai, régénérait encore du phosphore ordinaire.

Les résultats relatifs aux ballons de 602 centimètres cubes et de $586^{cc},3$ ont été obtenus avec du phosphore rouge que j'avais préparé moi-même, en chauffant à 250-270 degrés, pendant trente-cinq heures, du phosphore ordinaire purifié par quatre distillations successives. Ce phosphore rouge, purifié par le sulfure de carbone, éprouvait, comme on le verra plus loin (p. 164, en note), une transformation, à 440 degrés, un peu plus rapide que le phosphore rouge du commerce. Les nombres $0^{gr},55$ et $0^{gr},60$, correspondant respectivement à $0^{gr},57$ et $0^{gr},63$ de phosphore rouge par litre, sont donc peut-être un peu forts.

3° Une *perturbation* spéciale, dont nous verrons plus loin l'origine, empêche ce rapprochement d'être complet. Les expériences montrent que, quand on prend des quantités de phosphore rouge très-supérieures à 16 grammes par litre, la quantité de phosphore obtenue, au lieu d'être constante, diminue d'une manière notable. Ainsi, au bout de huit heures :

| | Phosphore ordinaire. |
|---|---|
| Avec 16gr par litre, on a environ..... | 4gr,6 |
| » 30 » » ..... | 4,4 |
| » 100 » » ..... | 4,2 |

J'ai cherché à pousser plus loin l'étude de cette diminution, en prenant des quantités de phosphore aussi considérables que possible. Malheureusement, on éprouve alors de très-grandes difficultés pratiques. Le phosphore rouge s'agglomère et forme des grumeaux très-durs, auxquels on n'enlève qu'à grand' peine le phosphore ordinaire. D'ailleurs, pour opérer commodément, on est forcé de prendre de très-petits ballons, et par conséquent de n'avoir que de très-petites quantités de phosphore à doser. Toutes les causes d'erreur augmentent donc d'importance et tendent généralement à faire obtenir des nombres trop faibles (1).

---

(1) La dernière des expériences citées ci-après a été conduite de la manière suivante.

Le ballon ayant été ouvert sur le sulfure de carbone, j'ai laissé ce liquide en contact avec le phosphore rouge pendant deux jours. Cette digestion prolongée, qui n'avait pas été employée dans la première expérience, est le meilleur moyen d'enlever complétement le phosphore ordinaire.

La séparation des deux états allotropiques ayant été faite par filtration, le volume total de la dissolution de phosphore ordinaire était 461cc,5. Il a fallu 51cc,3 de ce liquide pour décolorer 2 centimètres cubes d'une dissolution de brome dans le sulfure de carbone, telle que 10 centimètres cubes neutralisaient 0gr,09136 de phosphore pour former $PhBr^3$.

Dans ce cas particulier, la quantité de phosphore ordinaire à doser étant *disséminée dans un grand* excès de sulfure de carbone, la réaction du brome

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. |
| | cc | gr | gr | gr | gr |
| 8 heures. | 99 | 109,0 | 0,161 | 1101 | 3,61 ? |
| Id. | 90,3 | 80,1 | 0,164 | 887 | 3,26 |

Nous admettrons que ces expériences conduisent à environ $3^{gr},5$ de phosphore ordinaire pour 1000 grammes de phosphore rouge par litre; mais ce nombre n'est qu'une grossière approximation, et représente probablement un minimum.

4° Le résumé de toutes les expériences où le phosphore rouge a été soumis pendant huit heures à une température de 440 degrés, est exprimé par les nombres suivants, tous ramenés à un volume d'un litre :

| Phosphore rouge. | | Phosphore ordinaire. |
|---|---|---|
| gr | | gr |
| 0,57 | donnent..... | 0,55 |
| 0,63 | » ..... | 0,60 |
| 0,89 | » ..... | 0,82 |
| 1,80 | » ..... | 1,33 |
| 4,90 | » ..... | 2,90 |
| 7,80 | » ..... | 3,50 |

se produisait très-lentement : le nombre obtenu doit donc être trop faible. Le grand excès de dissolvant était nécessité par l'extrême cohérence du phosphore rouge et par la grande quantité de substance à laver.

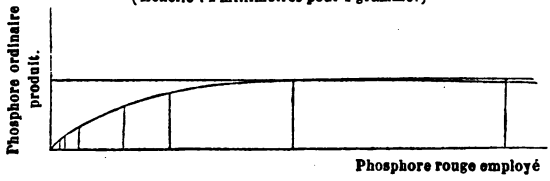
Pour calculer le volume, j'ai admis que les $79^{gr},34$ de phosphore rouge résidu avaient 2 pour densité : leur volume est ainsi $\frac{1}{2}79,34 = 39^{cc},97$; celui de l'espace libre est donc $90^{cc},3 - 39^{cc},97 = 50^{cc},33$, et la quantité de phosphore ordinaire par litre $= \frac{0,164}{50,33} = 3^{gr},26$.

| Phosphore rouge. | | | Phosphore ordinaire. |
|---|---|---|---|
| gr 16,00 | » | ..... | gr 4,60 |
| 30,00 | » | ..... | 4,40 |
| 100 | » | ..... | 4,15 |
| 1000 | » | ..... | 3,50 environ. |

Ces résultats sont figurés par la courbe ci-dessous, que le défaut d'espace a forcé de restreindre à sa première partie.

*Courbe représentant les quantités de phosphore ordinaire données au bout de huit heures par différentes quantités de phosphore rouge.*

(Échelle : 2 millimètres pour 1 gramme.)




*Expériences sur les résidus de transformation partielle.* — D'après les expériences précédentes, la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire semble d'autant plus lente, qu'on en prend de plus petites quantités. Ce fait pourrait faire supposer que le phosphore rouge est composé de différents états allotropiques appartenant à des modifications plus ou moins volatiles. Dans cette hypothèse, la partie la plus fixe resterait presque inaltérée, tandis que la partie volatile seule éprouverait une transformation complète dans le cas où l'on opère sur une quantité de substance suffisamment petite.

S'il en était réellement ainsi, en reprenant le résidu laissé par la transformation partielle d'une petite quantité de phosphore rouge, et en le chauffant à 440 degrés, on devrait obtenir beaucoup moins de phosphore ordinaire, puisqu'on aurait pris pour point de départ une substance en quelque sorte plus réfractaire.

Dans toutes les expériences de ce genre, la température

de 440 degrés a été maintenue pendant huit heures consécutives :

| ORIGINE du phosphore rouge résidu. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. | Phosphore rouge résidu introduit. | Phosphore ordinaire produit. |
| Par litre. | cc | gr | gr | gr | gr |
| 5,03 | 259,7 | 0,527 | 0,375 | 2,03 | 1,44 |
| 5,14 | 311,5 | 0,489 | 0,39 | 1,57 | 1,25 |
| 4,87 | 275,6 | 0,356 | 0,304 | 1,29 | 1,10 |
| 4,95 | 258,7 | 0,772 | 0,420 | 2,98 | 1,62 |
| 30,8 | 569,9 | 1,021 | 0,867 | 1,79 | 1,52 |

Les deux dernières expériences semblent laisser à désirer.

Les nombres inscrits dans la colonne intitulée « origine du phosphore rouge » expriment la teneur des ballons où ce corps était resté comme résidu après la première transformation partielle.

Ces différents nombres se placent assez exactement sur la courbe construite en partant des expériences citées précédemment.

Il en est de même de la détermination suivante, où le phosphore rouge employé avait subi deux transformations successives, et était pour ainsi dire un résidu de second ordre (1) :

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. |
| 8 heures. | cc 270 | gr 0,318 | gr 0,266 | gr 1,18 | gr 0,99 |

(1) Il provenait d'une transformation partielle opérée en chauffant huit

On peut donc conclure que *le phosphore rouge resté comme résidu dans les différentes transformations partielles est de même nature que celui qui avait été primitivement employé.*

Il faut remarquer toutefois que ce résidu, avant d'être soumis à une nouvelle transformation, avait subi l'action du sulfure de carbone. Ce simple traitement n'a pas modifié sans doute les propriétés intimes de la substance, mais il a pu modifier au moins l'état d'agrégation qu'elle avait dans le ballon en présence du phosphore ordinaire.

*Influence de la diminution du temps.* — On a vu qu'au bout de huit heures, la transformation du phosphore rouge, pris en très-petites quantités, est loin d'être complète. Pour me rendre compte de la vitesse de transformation, j'ai fait un certain nombre d'expériences où la température de 440 degrés était maintenue seulement pendant deux heures effectives :

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. |
| | cc | gr | gr | gr | gr |
| 2 heures. | 251,5 | 0,464 | 0,210 | 1,845 | 0,835 |
| Id. | 244,9 | 1,195 | 0,396 | 4,880 | 1,617 |
| Id. | 229,9 | 3,695 | 0,844 | 16,07 | 3,67 |
| Id. | 229,3 | 6,940 | 1,070 | 30,27 | 4,67 |
| Id. | 446,9 | 13,30 | 2,145 | 29,76 | 4,80 |

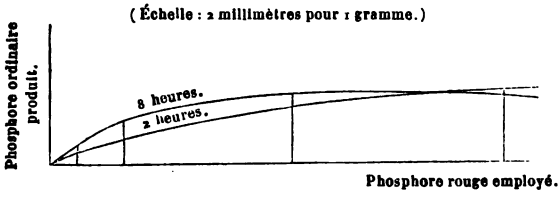
heures à 440 degrés un ballon de 259 centimètres cubes avec 2gr,98 de phosphore rouge par litre : ce phosphore rouge était lui-même le résidu d'une transformation opérée dans un ballon de 583 centimètres cubes avec 4gr,95 par litre.

Rapprochons ces expériences de celles où l'on avait chauffé pendant huit heures, et ramenons tout à 1 litre :

| Phosphore rouge. | | | | Phosphore ordinaire. |
|---|---|---|---|---|
| gr 1,8 | donnent en deux heures | gr 0,80 | et en huit heures | gr 1,33 |
| 4,9 | » | 1,60 | » | 2,90 |
| 16,0 | » | 3,70 | » | 4,60 |
| 30,0 | » | 4,80 | » | 4,40 |

C'est ce qu'expriment les courbes suivantes :

*Courbes représentant les quantités de phosphore ordinaire données au bout de huit heures et de deux heures par différentes quantités de phosphore rouge.*




Il résulte de cette comparaison que, pour les petites quantités de phosphore rouge, la transformation est encore bien plus incomplète en deux heures qu'en huit heures, ce qui est dû à l'extrême lenteur de la réaction. En outre, la proportion de phosphore ordinaire atteint son maximum d'autant plus vite, que l'on a pris une quantité de phosphore rouge plus considérable.

Avec 30 grammes par litre, la quantité de phosphore ordinaire est moindre au bout de huit heures qu'au bout de deux heures ; c'est l'effet de la perturbation déjà signalée et sur laquelle nous reviendrons bientôt.

Les expériences qui précèdent sont vérifiées et complétées par les suivantes, que j'emprunte au Mémoire de M. Hittorf :

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. |
| | cc | gr | gr | gr | gr |
| 35 minutes. | 19,479 | 0,609 | 0,089 | 31,24 | 4,54 |
| 3 heures. | 19,420 | 0,526 | 0,089 | 27,08 | 4,57 |

On voit qu'avec de fortes quantités de phosphore rouge, 30 grammes par litre, par exemple, la proportion de phosphore ordinaire formée est presque tout de suite très-considérable. Ainsi s'introduit l'idée de l'influence de la masse du phosphore rouge employé sur la vitesse de la réaction.

*Influence de l'augmentation du temps.* — Les faits observés en chauffant le phosphore rouge pendant deux heures et pendant huit heures indiquent déjà l'extrême lenteur de sa transformation. Ils conduisent naturellement à rechercher ce qui se passe en prolongeant l'action de la chaleur, afin d'atteindre ou au moins de prévoir la limite de ce phénomène.

Les expériences de ce genre sont extrêmement laborieuses, car j'étais obligé de chauffer les ballons à plusieurs reprises, et dans ces conditions les chances de rupture augmentent beaucoup. Au point de vue des résultats obtenus, il est nécessaire de considérer successivement les déterminations faites sur de petites quantités ou sur de grandes quantités de phosphore rouge.

1° Avec $1^{gr},8$ ou $4^{gr},9$ de phosphore rouge par litre, la quantité de phosphore ordinaire produit s'accroît notablement quand on chauffe plus de huit heures. On obtient :

| | Phosphore rouge. | Phosphore ordinaire. | | |
|---|---|---|---|---|
| Avec... | 1gr,8 | 1gr,77 | au lieu de... | 1gr,33 |
| Avec... | 4,9 | 3,32 | au lieu de... | 2,9 |

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. Phosphore rouge introduit. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. Phosphore ordinaire produit. | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. Phosphore rouge introduit. | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. Phosphore ordinaire produit. |
|---|---|---|---|---|---|
| Environ 1gr,8 de phosphore rouge par litre. | | | | | |
| 39 heures. | cc 420,4 | gr 0,761 | gr 0,722 | gr 1,81 | gr 1,72 |
| 55 » | 456,5 | 0,830 | 0,810?? | 1,82 | 1,77?? |
| Environ 4gr,9 de phosphore rouge par litre. | | | | | |
| 20 » | 180,3 | 0,888 | 0,553? | 4,93 | 3,07? |
| 39 » | 181,4 | 0,894 | 0,598 | 4,93 | 3,30 |
| 55 » | 323,3 | 1,626 | 1,033 | 5,03 | 3,20 |
| 83 » | 293,5 | 1,498 | 0,975 | 5,10 | 3,32 |

2° Au contraire, avec 16 ou 30 grammes de phosphore rouge par litre, la quantité de phosphore ordinaire devient moindre, lorsque le temps s'accroît de plus en plus. C'est l'effet, de plus en plus apparent, de la perturbation déjà signalée. On arrive à obtenir :

| | Phosphore rouge. | Phosphore ordinaire. | | |
|---|---|---|---|---|
| Avec... | 16gr | 3gr,6 | au lieu de.... | 4gr,6 |
| Avec... | 30 | 3,7 | au lieu de.... | 4,4 |

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore rouge introduit. | Phosphore rouge produit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore rouge produit. |
| | | Environ 16 grammes de phosphore rouge par litre. | | | |
| | cc | gr | gr | gr | gr |
| 13 heures. | 272,7 | 4,520 | 1,097 | 16,58 | 4,02 |
| 30 » | 364,2 | 5,934 | 1,467 | 16,29 | 4,03 |
| 54 » | 257 | 4,413 | 0,925? | 17,17 | 3,60? |
| | | Environ 30 grammes de phosphore rouge par litre. | | | |
| 23 $\frac{1}{2}$ h.... | 407,1 | 12,177 | 1,600 | 29,91 | 3,93 |
| 32 heures. | 511 | 15,748 | 1,909 | 30,82 | 3,74 |
| 47 » | 379,5 | 11,495 | 1,411 | 30,29 | 3,72 |

Ces expériences montrent que, pour 30 grammes de phosphore rouge par litre, on n'obtient, au bout de quarante-sept heures, guère moins de phosphore ordinaire qu'au bout de trente-deux heures ($3^{gr},72$ au lieu de $3^{gr},74$). La quantité de phosphore ordinaire ne diminue donc pas indéfiniment. Ainsi, *l'effet de la perturbation a une limite*. Pour 30 grammes de phosphore rouge par litre, elle serait d'environ $3^{gr},7$ de phosphore ordinaire.

On peut admettre, en outre, que c'est vers une quantité de cet ordre (de $3^{gr},4$ à $3^{gr},7$), que finissent par tendre, soit en dessus, soit en dessous, les quantités de phosphore ordinaire fournies par différentes quantités de phosphore rouge : $1000^{gr}$ — $16^{gr}$ — $4^{gr},9$ par litre. Seulement la vitesse du phénomène est très-différente suivant ces cas.

La perturbation qui diminue la quantité de phosphore ordinaire d'abord produit, c'est-à-dire le change de nouveau en partie en phosphore rouge, est un fait auquel on ne pouvait que difficilement s'attendre *à priori*. Diverses

circonstances expérimentales confirment l'existence de cette réaction inverse.

Ainsi, lorsqu'on chauffe longtemps du phosphore rouge, à raison de 16 grammes et surtout de 30 grammes par litre, on constate nettement qu'une certaine portion de la substance a pris une autre teinte plus pâle; ce phosphore orangé, insoluble dans le sulfure de carbone, est du phosphore rouge de seconde formation (1).

On doit attribuer à la même cause l'état compacte que prend la substance, le culot et les grumeaux qu'elle forme lorsque le temps de chauffe devient considérable, ou lorsqu'on emploie de très-fortes quantités de phosphore rouge (100 grammes et surtout 1000 grammes par litre chauffés pendant huit heures). Cette modification, très-gênante pour la sépération des deux états allotropiques, se conçoit aisément. Le phosphore ordinaire se condense entre les particules de phosphore rouge (2), puis lui-même, se transformant de nouveau en cet état allotropique, cimente et soude ces particules entre elles.

*Résumé des expériences faites en chauffant le phosphore rouge dans le vide.* — Les expériences qui viennent d'être décrites permettent d'établir la relation entre le temps et les quantités de phosphore ordinaire données à 440 degrés, par différents poids de phosphore rouge. Cette relation se

---

(1) Le phosphore rouge du commerce contient lui-même une certaine quantité de cette variété plus pâle, avec toutes les transitions. On le reconnaît lorsqu'on le traite par l'eau et qu'on soumet le mélange à des décantations successives.

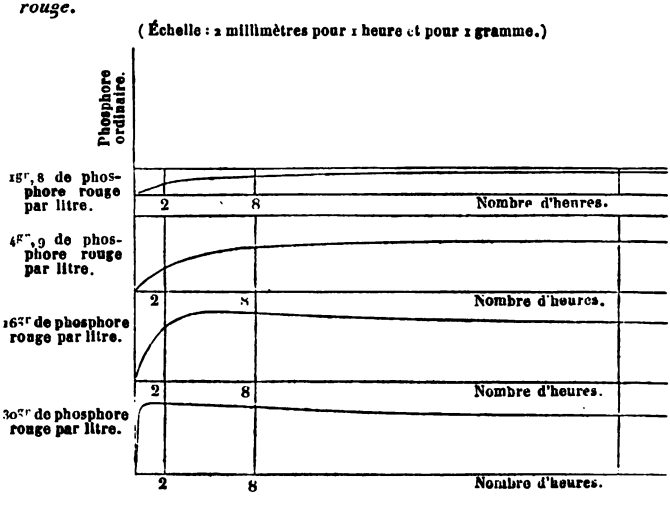
Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge en présence du cuivre, sa teinte devient au contraire d'un brun plus foncé. C'est que le cuivre absorbe les vapeurs de phosphore ordinaire à mesure qu'elles se produisent et les empêche ainsi de donner lieu à l'action inverse.

(2) Il n'y a pas à s'étonner de ce que le phosphore ordinaire se condense sur le phosphore rouge et non sur les parois. En effet, ces parois du ballon sont rigoureusement à la température de 440 degrés, tandis que le phosphore rouge, qui est à l'intérieur du ballon et qui a une masse plus ou moins considérable, doit avoir une température très-légèrement inférieure.

résume dans la *tendance vers une limite définitive presque identique, mais vers laquelle on se dirige, soit en dessus, soit en dessous.* La marche progressive de la transformation est exprimée soit par le tableau numérique, soit par les courbes suivantes :

| PHOSPHORE rouge employé par litre. | QUANTITÉS DE PHOSPHORE ORDINAIRE AU BOUT DE | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\frac{1}{2}$ h | 2 h | 8 h | 23 h | 32 h | 39 h | 47 h | 83 h |
| gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| 1,8 | // | 0,80 | 1,33 | // | // | 1,7 | // | // |
| 4,9 | // | 1,62 | 2,9 | // | // | 3,3 | // | 3,32 |
| 16 | // | 3,67 | 4,6 | // | 4,0 | // | // | // |
| 30 | 4,54 | 4,75 | 4,4 | 3,9 | 3,74 | // | 3,72 | // |
| 100 | // | // | 4,2 | // | // | // | // | // |
| 1000 | // | // | 3,5? | // | // | // | // | // |

*Courbes représentant les quantités de phosphore ordinaire produites au bout de différents temps de chauffe par une quantité constante de phosphore rouge.*




L'ensemble des expériences manifeste clairement deux

actions inverses : le changement du phosphore rouge en phosphore ordinaire, et le changement consécutif en phosphore rouge d'une portion du phosphore ordinaire formé.

1° Dans la première phase de la réaction, nous voyons prédominer la première de ces deux transformations. La production d'une quantité donnée de phosphore ordinaire a lieu d'autant plus vite que l'on part d'une plus grande quantité de phosphore rouge. Elle est limitée par un maximum qui est d'autant plus élevé que cette même quantité de phosphore rouge primitif est plus grande.

Le phénomène de la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire est donc beaucoup moins simple que celui de la volatilisation d'un liquide auquel on est porté tout d'abord à l'assimiler. Toutefois, les deux phénomènes présentent une certaine analogie. Lorsqu'un liquide se change en vapeur, l'établissement d'une force élastique maximum est dû à une sorte d'équilibre mobile : à chaque instant une certaine quantité de vapeur se condense, et à chaque instant aussi une nouvelle quantité de liquide se vaporise (1). Quelque chose d'analogue se passe pour le phosphore rouge, au moins lorsqu'on le chauffe très-longtemps. Dès le principe, il se change partiellement en phosphore ordinaire par suite de la quantité de chaleur qu'il reçoit de la source à température fixe : seulement ce changement a lieu avec une extrême lenteur à cause de la faible conductibilité d'une substance pulvérulente comme le phosphore rouge, et à cause de la grande quantité de chaleur nécessaire (911 calories pour 1 gramme). Dès qu'une certaine quantité de phosphore ordinaire s'est ainsi produite, elle peut à son tour se changer en phosphore rouge, en

(1) *Voir* les considérations développées à cet égard par M. Regnault dans le 2e volume de la Relation de ses expériences, notamment dans la partie relative aux forces élastiques des vapeurs dans les gaz.

dégageant une certaine quantité de chaleur. Il se produit ainsi deux effets simultanés qui se superposent et dont nous mesurons la différence.

2° L'action inverse se montre comme prédominante au bout d'un certain temps pour des quantités un peu grandes de phosphore rouge, 16 grammes ou 30 grammes par litre, par exemple. Nous avons vu, en effet, qu'alors la quantité de phosphore ordinaire, après avoir atteint une certaine limite supérieure, décroît jusque vers une autre limite inférieure (1). Cette diminution est une véritable *perturbation*, car si les causes agissantes restaient toujours les mêmes, on ne voit pas pourquoi la limite supérieure d'abord atteinte ne correspondrait pas à un équilibre définitif. Cette anomalie doit être attribuée à un changement d'état des surfaces, produit par le phosphore ordinaire qui se reforme continuellement entre les particules du phosphore rouge résidu. Par le fait même de cette action inverse, le phosphore rouge passe de l'état de poudre mobile à celui de masse compacte. Il présente ainsi une surface libre beaucoup moins grande : il se prête beaucoup moins facilement, tant à l'absorption de la chaleur qu'à l'émission du phosphore ordinaire, et à la condensation de ce même phosphore à son contact (2). Les choses se pas-

---

(1) Cette diminution de la quantité de phosphore ordinaire est un fait bien réel : il ne saurait être attribué à aucune circonstance accessoire, par exemple à l'influence de périodes multipliées de refroidissement lorsqu'on chauffe en plusieurs fois.

En effet, au bout de huit heures on n'obtient plus avec 30 grammes de phosphore rouge que $4^{gr},4$ de phosphore ordinaire, tandis qu'au bout de deux heures on en a $4^{gr},75$ : dans les deux cas, la période de refroidissement, d'ailleurs rendue extrêmement courte, est la même, et a dû avoir la même influence.

(2) On pourrait peut-être objecter à ces considérations que les résidus des transformations partielles du phosphore rouge ont donné des résultats sensiblement identiques à ceux du phosphore rouge primitif. Mais ces résidus, *qui, d'ailleurs,* provenaient tous de temps de chauffe de huit heures seule-

sent comme si la production d'une vapeur, au lieu de se faire au sein d'un liquide très-fluide devait s'effectuer au milieu de ce même liquide, devenu visqueux ou pâteux.

L'agglomération se produit au bout d'un temps assez long, s'il s'agit de 16 grammes ou 30 grammes par litre; au bout d'un temps très-court et d'une manière encore plus marquée, si l'on part de 1000 grammes par litre. Dans tous ces cas, on tend vers une *limite inférieure à peu près identique, que nous prendrons d'environ* $3^{gr},6$ *ou* $3^{gr},7$; *cette quantité de phosphore ordinaire représente le dernier terme, l'état d'équilibre du phénomène : tout au moins il faudrait un temps d'une durée presque inaccessible à l'expérience pour aller au delà.*

*Causes d'erreur.* — Les déterminations citées jusqu'ici ne sont pas toutes d'une rigoureuse concordance : les variations observées entre deux expériences faites dans les mêmes conditions peuvent atteindre $0^{gr},05$ et même $0^{gr},10$ par litre. Il me paraît utile de signaler certaines influences perturbatrices propres à expliquer ces anomalies.

1° Les *variations de la pression atmosphérique* changent un peu la température d'ébullition du soufre et modifient ainsi les quantités de phosphore ordinaire obtenu.

D'après M. Regnault, lorsque la pression atmosphérique passe de 740 à 770 millimètres la température d'ébullition du soufre varie de 446°,5 à 449 degrés, c'est-à-dire augmente de 2°,5.

---

ment, avaient nécessairement perdu, dans le traitement par le sulfure de carbone, la plus grande partie de la compacité qu'ils avaient pu acquérir à 440 degrés. Le changement d'état des surfaces peut très-bien ne pas correspondre à un changement d'état intime de la substance.

Nous verrons du reste ultérieurement (p. 165 en note) que, si l'on prend du phosphore rouge formé dans des conditions différentes, la vitesse de transformation n'est pas rigoureusement la même. M. Hittorf a également obtenu des nombres beaucoup plus faibles, en partant d'un phosphore rouge rendu très-compacte par l'effet d'une très-haute température (p. 199).

D'autre part, d'après les expériences faites par M. Hittorf à 409, 447 et 530 degrés, on peut admettre avec quelque approximation que vers 447 degrés, une variation de 1 degré dans la température correspond à une variation de $0^{gr},1$ environ dans la quantité maximum de phosphore ordinaire produit par 30 grammes de phosphore rouge chauffés dans un volume de 1 litre.

Si la pression atmosphérique dans deux expériences consécutives a été respectivement de 750 et 765 millimètres, la quantité de phosphore ordinaire produite par 30 grammes de phosphore rouge pour 1 litre variera donc de $0^{gr},125$.

2° Les *températures successives inférieures à 447 degrés* que traverse nécessairement le phosphore rouge en s'échauffant, et dont on fait abstraction, produisent en réalité une certaine quantité de phosphore ordinaire. Cette quantité est d'autant plus grande que le poids de substance employée est plus grand.

En outre, le phosphore rouge n'atteint pas 447 degrés au moment même où commence l'ébullition du soufre, et le retard varie avec la quantité de substance employée.

3° La *nature du phosphore rouge employé* peut, suivant son mode de préparation, suivant sa compacité, rendre la transformation plus ou moins rapide.

Pour éviter toute perturbation de ce genre, j'ai toujours autant que possible employé le même phosphore rouge purifié. Toutes les fois que la provision en était épuisée, je vérifiais que les résultats étaient identiques, et notamment que $4^{gr},9$, en huit heures, produisaient $2^{gr},9$ de phosphore ordinaire (1).

---

(1) Les seules différences que j'aie eu occasion de constater, relativement à la nature du phosphore rouge employé, s'appliquent à un échantillon que j'avais préparé moi-même, en chauffant à 250-270 degrés pendant 35 heures *du phosphore purifié* par quatre distillations successives. Ce phosphore

4° La *pression de gaz inerte* laissé dans les ballons aurait pu exercer encore quelque influence : on a vu que la quantité d'azote restant correspondait à une pression

---

rouge, traité par le sulfure de carbone, puis séché dans un courant d'acide carbonique sec, a donné à 440 degrés :

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. |
| | cc | gr | gr | gr | gr |
| 8 heures. | 504,7 | 2,448 | 1,573 | 4,85 | 3,12 |
| Id. | 448,1 | 2,204 | 1,428 | 4,92 | 3,19 |
| Id. | 402,3 | 1,996 | 1,341 | 4,96 | 3,33 |

Ces résultats ne dépassent guère ceux qu'on obtient en chauffant plus longtemps, quarante ou cinquante heures par exemple, le phosphore rouge du commerce purifié. On peut donc admettre que la limite du phénomène ne change pas : seulement elle serait atteinte un peu plus vite avec le phosphore rouge produit à 250-270 degrés dans les conditions indiquées.

Un exemple inverse semble donné par l'expérience suivante, effectuée sur du phosphore rouge obtenu en chauffant à 440 degrés, dans un ballon vide de 481 centimètres cubes, $14^{gr},70$ de phosphore ordinaire. En effet, au bout de huit heures, 30 grammes de phosphore rouge donnent ordinairement, pour 1 litre, $4^{gr},4$ de phosphore ordinaire. Or on a eu ici $4^{gr},29$ :

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. |
| | cc | gr | gr | gr | gr |
| 8 heures. | 260,8 | 7,905 | 1,119 | 30,31 | 4,29 |

de 15 à 20 millimètres de mercure vers 230 degrés, soit de 22 à 36 millimètres à 440 degrés, ou $\frac{1}{20}$ d'atmosphère.

La série d'expériences suivante montre que cette cause d'erreur est complétement négligeable.

### § III. — Transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire dans un espace limité, sous différentes pressions.

On sait que lorsqu'un liquide se vaporise, la pression d'un gaz inerte, quelle que soit sa grandeur, ne modifie pas sensiblement la force élastique maximum : elle peut seulement rendre la vaporisation plus ou moins rapide.

Pour suivre l'analogie qui nous a guidés jusqu'ici, il était important d'étudier l'influence de la pression d'un gaz inerte sur la transformation du phosphore rouge. D'ailleurs, dans les expériences citées précédemment, le vide n'avait pas pu être fait d'une manière absolument complète, et cette circonstance aurait pu donner lieu à quelque correction.

J'ai donc fait toute une série de déterminations en maintenant dans les ballons une pression plus ou moins forte de gaz azote. On est malheureusement limité dans ces recherches par le peu de résistance du verre à la pression pour une température de 440 degrés. Je n'ai guère pu aller au delà de $1\frac{1}{2}$ atmosphères.

Les expériences étaient conduites de la même manière que les précédentes. Avant de fermer chaque ballon, je faisais le vide, puis je laissais rentrer de l'azote : la pression du gaz et la température permettaient de calculer la pression à 440 degrés (1).

(1) On s'arrangeait de manière que la température du bain d'huile fût assez abaissée pour correspondre à 440 degrés à la pression qu'on voulait obtenir. Dans le cas, par exemple, où la fermeture avait lieu sous une

Les résultats obtenus sont les suivants :

| DURÉE de la température de 440 degrés. | PRESSION d'azote en atmosphères à 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. Phosphore rouge introduit. | DE L'EXPÉRIENCE. Phosphore ordinaire produit. | RAMENÉS A 1 LITRE. Phosphore rouge introduit. | RAMENÉS A 1 LITRE. Phosphore ordinaire produit. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Environ 4$^{gr}$,9 de phosphore rouge par litre. | | | |
| 8 heures. | atm 1,59 | cc 170,0 | gr 0,843 | gr 0,475 | gr 4,96 | gr 2,79 |
| Id. | 1,04 | 494,7 | 2,390 | 1,368 | 4,83 | 2,77 |
| Id. | 1,67 | 418,7 | 2,056 | 1,224 | 4,91 | 2,92 |
| | | | Environ 16 grammes de phosphore rouge par litre. | | | |
| Id. | 1,73 | 388,2 | 6,888 | 1,604 | 17,74 | 4,16 |
| | | | Environ 30 grammes de phosphore rouge par litre. | | | |
| Id. | 1,41 | 368,4 | 11,615 | 1,585 | 31,50 | 4,36 |
| 12 heures. | 1,47 | 362,4 | 11,030 | 1,460 | 30,44 | 4,08 |

Les expériences citées précédemment, qui se rapportaient à des pressions comprises, à 447 degrés, entre $\frac{1}{20}$ et $\frac{1}{10}$ d'atmosphère, donnaient pour huit heures :

| | | |
|---|---|---|
| Avec | 4$^{gr}$,9 de phosphore rouge.. | 2$^{gr}$,9 |
| | 16 » | 4,6 |
| | 30 » | 4,4 |

On voit donc que la pression d'un gaz inerte, poussée jusqu'à $1\frac{1}{2}$ atmosphère, semble diminuer la quantité de phosphore ordinaire produit; mais cette diminution est

---

pression de 637$^{mm}$,5 de mercure et à une température de 155 degrés, la pression à 447 degrés était $637,5 \times \frac{1+447\times 0,00367}{1+155\times 0,00367} = 1073$ millimètres ou 1$^{atm}$,41.

très-peu sensible, et l'on peut en faire abstraction dans une première approximation (1).

En résumé, *la pression d'un gaz inerte ne diminue la transformation du phosphore rouge que de quantités peu notables.*

Il n'y a donc aucune correction à faire, sous ce rapport, pour les expériences où le vide n'était pas absolument complet.

## § IV. — Transformation du phospore rouge en phosphore ordinaire en présence d'un appareil de condensation.

J'ai fait une série d'expériences où le phosphore rouge était mis en communication avec un appareil de condensation, à la pression atmosphérique ordinaire, de manière à produire une distillation. Ces expériences avaient un double but : 1° elles devaient servir à déterminer approximativement la densité de vapeur du phosphore rouge et à la comparer au nombre obtenu par MM. H. Deville et Troost en partant du phosphore ordinaire; 2° elles devaient montrer comment la vitesse de transformation s'accroît, dans ces conditions, relativement à ce qu'elle est dans un espace vide et limité, porté tout entier à une même température.

I. *Densité de vapeur.* — La densité de vapeur obtenue en partant du phosphore rouge semble *à priori* devoir être la même qu'en partant du phosphore ordinaire, puisque les vapeurs émanées du phosphore rouge reproduisent le phosphore ordinaire par refroidissement. Néanmoins, la vérification n'était pas inutile, car, d'après M. Hittorf, les

(1) Il n'est pas probable qu'en prolongeant le temps de chauffe, on puisse atteindre de plus fortes quantités de phosphore ordinaire, car alors interviendrait l'action inverse de sa transformation en phosphore rouge : c'est ce que semble indiquer la comparaison des deux expériences relatives à 10 grammes de phosphore rouge par litre chauffés huit et douze heures.

deux états allotropiques du phosphore, chauffés dans un espace limité, donneraient chacun des vapeurs de tensions maxima différentes. On admet d'ailleurs que l'ozone a une densité égale à une fois et demie celle de l'oxygène ordinaire.

La difficulté de ces expériences vient de la grande lenteur de la transformation. Je chauffais beaucoup plus longtemps que dans les mesures ordinaires des densités de vapeur. Il en résultait que des quantités de gaz assez notables rentraient dans le ballon et que les chances d'erreur devenaient beaucoup plus grandes que d'ordinaire.

L'expérience était conduite à peu près comme la mesure habituelle d'une densité de vapeur à 440 degrés : je donne en note le détail d'une de ces opérations (1).

---

(1) Un ballon d'environ 467 centimètres cubes, contenant $1^{gr},615$ de phosphore rouge, a été chauffé à 447 degrés pendant deux heures, en le disposant comme pour la mesure d'une densité de vapeur. La pression atmosphérique était 756 millimètres. On a fermé le ballon à la lampe, puis on a plongé brusquement la marmite dans l'eau chaude pour assurer son refroidissement rapide et éviter ainsi l'influence des températures inférieures à 447 degrés.

Le ballon a été ouvert sur le sulfure de carbone; ce liquide ne l'a pas rempli complétement, à cause du gaz rentré (acide carbonique sec).

*Volume du gaz restant.* — La hauteur du sulfure de carbone soulevé dans le ballon était 145 millimètres; sa température 27 degrés; la pression atmosphérique $758^{mm},7$. D'après cela, et en tenant compte de la force élastique des vapeurs de sulfure de carbone, la tension du gaz restant lors de l'ouverture était, toutes corrections faites, 354 millimètres.

A ce même instant, le poids de sulfure de carbone introduit dans le ballon était $553^{gr},1$ et celui du phosphore rouge 10,95. Le volume d'air restant est égal au volume du ballon diminué des volumes du phosphore rouge et du sulfure de carbone, qui peuvent tous deux se calculer par les densités. Le ballon contenait $469^{gr},1$ d'eau à 26 degrés, soit $470^{gr},6$ d'eau à 4 degrés. On trouve ainsi pour volume de l'air restant $29^{cc},6$ à 27 degrés et à la pression 354 millimètres. A 447 degrés et à la pression $756^{mm},3$, ce volume devient $33^{cc},3$.

*Volume de la vapeur.* — Le volume de la vapeur de phosphore à 447 degrés est égal à la capacité du ballon à cette température diminué des volumes du phosphore rouge et de l'air restant. Nous admettrons qu'en passant de 27 à 447 degrés, le volume du ballon a augmenté de 1 pour 100

Dans les quatre déterminations citées ci-contre, le poids par litre de la vapeur de phosphore à 440 degrés a varié de $2^{gr},36$ à $2^{gr},41$.

D'après les travaux de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, le poids de 1 litre de vapeur de phosphore ordinaire à 440 degrés est $2^{gr},12$.

On voit que les résultats obtenus en partant du phosphore rouge se rapprochent du nombre théorique, mais présentent cependant avec lui une divergence assez notable. Cette divergence doit-elle être attribuée à des raisons de l'ordre de celles qui rendent si notablement différentes la densité de vapeur théorique d'un liquide et la densité de cette même vapeur saturée existant en présence d'un excès de liquide, ce qui est l'analogue du cas actuel? Il est probable que la différence doit surtout être attribuée aux causes d'erreur inévitables dans une expérience qui est nécessairement extrêmement délicate. Quoi qu'il en soit, on peut conclure, au moins comme première approximation, que la *vapeur de phosphore ordinaire dégagée par le phosphore rouge en présence d'un excès de ce corps a une densité peu différente de celle de la vapeur fournie par le phosphore ordinaire.*

Le tableau suivant renferme les résultats numériques des quatre déterminations faites à ce point de vue :

---

(coefficient de dilatation = 0,00003 1 environ). On trouve ainsi $436^{cc},8$ pour volume réellement occupé par la vapeur de phosphore à 447 degrés.

*Poids du phosphore ordinaire.* — Il a été trouvé par une dissolution titrée de brome de $1^{gr},040$.

*Poids du litre de vapeur.* — Le rapport $\frac{1,040}{436,8} = 2^{gr},38$. Ramené à 760 millimètres (au lieu de 756), ce nombre devient $2^{gr},39$.

| ÉLÉMENTS DE L'EXPÉRIENCE. | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Durée de la températ. de 440 degrés | $7^h$ | $3^h$ | $2\frac{1}{2}^h$ | $2^h$ |
| Pression atmosphér. pend. la distill. | $766^{mm}$ | $761^{mm}$ | $748^{mm}$ | $756^{mm}$ |
| Volume du ballon..... | $465^{cc}$ | $456^{cc}$ | $474^{cc},9$ | $470^{cc},6$ |
| Poids du phosphore rouge introduit | $23^{gr}$ | $10^{gr},6$ | $9^{gr},455$ | $14^{gr},6$ |
| Poids du phosphore rouge restant.. | $12^{gr},81$ | $6^{gr},36$ | $5^{gr},975$ | $10^{gr},9$ |
| Poids du phosphore ordin. restant. | $1^{gr},046$ | $0^{gr},980$ | $1^{gr},022$ | $1^{gr},0$ |
| Volume de gaz lors de l'ouverture. | $24^{cc}$ | $25^{cc}$ | $28^{cc},1$ | $29^{cc},6$ |
| Tension de ce gaz lors de l'ouverture | $383^{mm}$ | $516^{mm}$ | $510^{mm}$ | $354^{mm}$ |
| Température lors de l'ouverture... | $25^o$ | $13^o$ | $14^o$ | $27^o$ |
| Vol. réel de la vap. de phosph. à 440° | $430^{cc},9$ | $414^{cc},7$ | $428^{cc},1$ | $436^{cc},8$ |
| Poids par litre ram. à la pr. $760^{mm}$. | $2^{gr},41$ | $2^{gr},36$ | $2^{gr},37$ | $2^{gr},3$ |

DENSITÉS ADMISES POUR LES CORRECTIONS. { Phosphore rouge.... 2 ; Sulfure de carbone.. 1,27

II. *Vitesse de la transformation.* — Les expériences faites avec un appareil de condensation peuvent être étudiées encore au point de vue de la vitesse de transformation. On peut chercher à en déduire les quantités de phosphore ordinaire produites par différents poids de phosphore rouge au bout de différents temps de chauffe. En d'autres termes, et en négligeant l'influence que peuvent avoir la disposition ou l'action réfrigérante variables de l'appareil de condensation, on peut se proposer toute une étude analogue à celle que nous avons suivie pour le phosphore rouge chauffé dans le vide. Les expériences que j'ai faites dans cette voie, quoique peu nombreuses, fournissent déjà à cet égard quelques éléments (1) :

(1) Les quantités inscrites pour le phosphore ordinaire comprennent à la fois celui qui est resté dans le ballon et celui qui en est sorti par distillation. Les nombres ramenés à 1 litre ont été calculés sans défalquer le volume du gaz resté.

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore ordinaire produit. |
| | cc | gr | gr | gr | gr |
| 7 heures. | 465 | 23,0 | 10,2 | 49,5 | 21,9 |
| 8 » | 471 | 22,5 | 11,1 | 47,8 | 23,6 |
| 1 ½ » | 531,7 | 11,9 | 3,4 | 22,4 | 6,4 |
| 3 » | 456 | 10,6 | 4,2 | 23,2 | 9,2 |
| 2 ½ » | 474,9 | 9,46 | 3,48 | 19,9 | 7,3 |
| 2 » | 470,6 | 14,62 | 3 ,64 | 31,1 | 7,7 |

Ces déterminations suffisent pour montrer que le phosphore ordinaire se produit beaucoup plus rapidement au commencement de l'expérience. Ainsi, les ballons de $531^{cc},7$ et de 456 centimètres cubes, chauffés respectivement 1 ½ et 3 heures, ont donné des quantités de phosphore ordinaire qui, par litre, correspondent à $6^{gr},4$ et $9^{gr},2$. Dans la discussion complexe de ces expériences, il y aurait d'ailleurs à tenir compte tout d'abord des premiers moments pendant lesquels le ballon ne fait que se remplir de vapeur de phosphore : c'est seulement ensuite que commence la distillation, mais *elle est toujours d'une extrême lenteur.*

## § V. — Transformation du phosphore rouge en présence du cuivre.

Toutes les expériences qui précèdent expriment seulement la différence de deux actions élémentaires inverses. Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge, il se change en phosphore ordinaire, mais le phosphore ordinaire produit se change lui-même en phosphore rouge. L'une des transformations accompagne et limite nécessairement l'autre. Si

l'on pouvait enlever le phosphore ordinaire à mesure qu'il se produit, on séparerait les deux actions inverses, on obtiendrait la vitesse de transformation normale.

J'ai cherché à réaliser ces conditions en chauffant le phosphore rouge en présence du cuivre. Le métal absorbe la vapeur de phosphore, et dès lors *la transformation devient illimitée*. Ce seul fait, très-important à constater, montre nettement que lorsque le phosphore rouge est chauffé seul, la limite résulte d'un équilibre mobile qui s'établit entre deux actions inverses.

Dans toutes les expériences, l'absorption, par le cuivre, du phosphore ordinaire dégagé par le phosphore rouge a toujours paru sensiblement complète. Néanmoins, il ne faudrait pas en conclure qu'à 440 degrés, pendant l'expérience elle-même, le cuivre absorbe instantanément les vapeurs de phosphore ordinaire, sans laisser place à l'établissement d'aucune tension : l'absorption peut se compléter pendant le refroidissement de l'appareil, si court que soit ce refroidissement; le cuivre peut, en effet, absorber encore les vapeurs de phosphore à des températures telles que 290 degrés, où le phosphore rouge n'en émet plus sensiblement (1).

En réalité, cette série de déterminations doit être envisagée à deux points de vue distincts :

1° Certains cas limites donnent des indications approximatives sur la séparation des deux actions élémentaires;

2° Dans le cas le plus général, la vitesse d'absorption du cuivre (2) est mise en opposition avec la vitesse de transformation du phosphore rouge : le phénomène observé est

---

(1) Déjà un peu avant sa température d'ébullition (290 degrés), le phosphore ordinaire attaque le cuivre.

(2) La vitesse d'absorption doit augmenter avec la température : vers le rouge, la combinaison du cuivre avec la vapeur du phosphore a lieu, d'après M. Schroetter, avec une vive incandescence.

la résultante de ces deux actions chimiques simultanées et distinctes.

Insistons surtout sur les expériences qui tendent à réaliser la séparation des deux transformations inverses que nous avons en vue (1).

*Séparation des deux transformations inverses.* — Les expériences relatives à de petits espaces et à un grand excès de cuivre se rapprochent du cas hypothétique où il ne subsisterait aucune tension de phosphore ordinaire. Cette tension doit être d'autant plus faible que le métal est en plus grand excès. Pour de petits espaces, elle correspond, d'ailleurs, à des quantités absolues assez petites.

---

(1) Les expériences se faisaient au moyen de tubes ou de matras renfermant une quantité déterminée de phosphore rouge. On y introduisait un petit tube contenant du cuivre réduit par l'hydrogène. On faisait le vide; on chauffait vers 200-250 degrés pour chasser l'humidité, et l'on fermait à la lampe. Il ne restait plus qu'à chauffer le tube à 440 degrés, en le protégeant avec des toiles métalliques. La marmite servant à l'ébullition du soufre était refroidie brusquement de manière à abaisser la température au-dessous du point où le phosphore rouge se change en phosphore ordinaire. Les résultats numériques de l'expérience étaient obtenus en pesant, et le tube contenant le cuivre, et le phosphore rouge restant : ces deux déterminations se contrôlaient entre elles.

Le phosphore rouge restant présentait une teinte un peu plus foncée que le phosphore rouge primitif.

Chaque gramme de cuivre employé avait une surface libre d'environ 23 centimètres carrés (variable de 13 à 35), ce qui correspond à une épaisseur de $\frac{1}{10}$ de millimètre.

Le volume indiqué pour toutes les expériences de cette série est le volume net, obtenu en défalquant de la capacité totale le volume du cuivre et le volume du verre du petit tube renfermant ce métal.

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | | | RAPPORT du phosphore absorbé au phosphore rouge primitif. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cuivre introduit. | Phosphore rouge primitif. | Phosphore absorbé par le cuivre. | Cuivre introduit. | Phosphore rouge primitif. | Phosphore absorbé par le cuivre. | |
| | cc | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| 2 heures.... | 21,9 | 17,129 | 0,836 | 0,394 | 782 | 38,2 | 18,0 | 0,47 |
| 3 heures.... | 20,2 | 11,954 | 0,479 | 0,276 | 592 | 23,7 | 13,7 | 0,58 |
| Id. .... | 23,3 | 10,988 | 0,914 | 0,550 | 472 | 39,2 | 23,7 | 0,60 |
| Id. .... | 21,5 | 9,317 | 0,959 | 0,532 | 434 | 44,6 | 24,8 | 0,55 |
| 6 heures.... | 23,0 | 11,245 | 0,442 | 0,417 | 489 | 19,2 | 18,1 | 0,94 |
| Id. .... | 21,5 | 11,481 | 0,919 | 0,778 | 534 | 42,7 | 36,2 | 0,85 |

Les nombres réunis par une accolade sont relatifs aux expériences faites comparativement, c'est-à-dire où les tubes étaient chauffés ensemble.

On peut chercher à déduire de ces déterminations la *quantité a de phosphore ordinaire qui est dégagée par heure et par gramme de phosphore rouge :* c'est la mesure de cette action élémentaire, séparée de l'action inverse. Elle ne résulte pas immédiatement de l'expérience, puisque, par le fait même de l'absorption, le poids de phosphore rouge est incessamment variable; mais on l'obtient au moyen d'un calcul très-simple (1).

Admettons provisoirement comme rapport du phosphore absorbé au phosphore rouge primitif (2) :

| | |
|---|---|
| En deux heures..... | 0,47 |
| En trois heures..... | 0,59 |
| En six heures..... | 0,85 |

Il en résulte pour la valeur de $a$ :

| | | |
|---|---|---|
| Avec 0,47..... | 0,32 | soit $a = 0^{gr},31$. |
| Avec 0,59..... | 0,30 | |
| Avec 0,85..... | 0,32 | |

(1) Ce calcul peut s'effectuer en prenant dans chaque expérience les quantités moyennes de phosphore rouge qui se transforment. Ainsi, lorsqu'on chauffe 1 gramme pendant deux heures, on trouve que la perte de poids est $0^{gr},47$; au bout des deux heures, il reste donc seulement $0^{gr},53$ de phosphore rouge, de sorte que la quantité moyenne qui se transforme est $\frac{1,00+0,53}{2} = 0^{gr},765$. La perte par gramme et par heure est donc $\frac{1}{2} \times \frac{0,47}{0,765} = 0^{gr},307$.

Le même calcul peut se faire plus rigoureusement comme il suit. Soient P la quantité de phosphore rouge introduite et Y la perte de poids constatée au bout du temps $t$. On a pour le temps $dt$ :

$$dY = a(P - Y)dt,$$

d'où l'on tire

$$L\left(1 - \frac{Y}{P}\right) = -at.$$

(2) Les valeurs 0,59 et 0,85 sont confirmées par les deux dernières expériences du tableau de la page 183.

Le nombre ainsi obtenu exige deux corrections principales :

1° Les *températures antérieures à 440 degrés*, traversées nécessairement par le phosphore rouge, correspondent à une certaine absorption.

Cette correction a été évaluée au moyen des expériences suivantes, où l'opération a été arrêtée au bout d'une demi-heure, à peu près au moment où s'établissait l'ébullition du soufre, et où l'on aurait placé l'origine du temps dans toutes les déterminations précédentes :

| VOLUME. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | | | RAPPORT du phosphore absorbé au phosphore rouge primitif. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cuivre introduit. | Phosphore rouge primitif. | Phosphore absorbé par le cuivre. | Cuivre introduit. | Phosphore rouge primitif. | Phosphore absorbé par le cuivre. | |
| cc | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| 20,6 | 9,795 | 0,470 | 0,035 | 476 | 22,8 | 17,0 | 0,07 |
| 22,9 | 11,675 | 0,952 | 0,060 | 510 | 41,6 | 26,2 | 0,06 |

Ainsi, les températures antérieures à 440 degrés correspondent, dans les conditions des expériences, à une absorption de 7 pour 100. On peut dès lors calculer l'effet propre à la température de 440 degrés; 1 gramme ayant perdu $0^{gr},47$ en deux heures, correspond, en réalité, à $0^{gr},93$ ayant perdu $0^{gr},40$ à 440 degrés. On a ainsi, comme rapport définitif de la quantité de phosphore absorbé au poids du phosphore rouge primitif à 440 degrés :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| En deux heures... | 0,43 | au lieu de | 0,47, | d'où $a = 0,28$, |
| En trois heures... | 0,55 | au lieu de | 0,59, | d'où $a = 0,27$, |
| En six heures.... | 0,84 | au lieu de | 0,85, | d'où $a = 0,31$. |

2° *Le phosphore ordinaire conserve une certaine ten-*

*sion* en présence du cuivre, malgré l'excès de ce métal (1). L'action inverse peut donc se produire, quoique d'une manière moins prononcée que lorsque le phosphore rouge est chauffé seul dans le vide. La correction ainsi nécessitée ne serait possible qu'à l'aide d'une théorie spéciale qui embrasserait l'ensemble des phénomènes.

Concluons donc que la séparation des deux transformations inverses ne peut pas se faire d'une manière complète; mais en se bornant à une première approximation, on peut dire que *la transformation du phosphore rouge à 440 degrés, si elle n'était pas limitée par l'action inverse, donnerait, par gramme et par heure,* $0^{gr},3$ *de phosphore ordinaire* (2).

*Aperçus sur le cas le plus général.* — En général, lorsqu'on chauffe du phosphore rouge dans un espace où se trouve du cuivre, l'absorption n'est pas instantanée; une certaine tension de vapeur de phosphore subsiste : le phénomène observé est la résultante de deux actions distinctes,

---

(1) Cette circonstance explique en partie quelques anomalies des expériences précédentes (par exemple la divergence entre les deux expériences d'une durée de six heures). Supposons, par exemple, que la tension persistante à 440 degrés corresponde à $1^{gr},5$ par litre dans tous les cas. Les quantités, par litre, de phosphore absorbé par le cuivre devraient être diminuées de $1^{gr},5$. Les résultats déjà cités deviendraient ainsi :

| | | | |
|---|---|---|---|
| En deux heures | $\frac{P}{V} = 38,2$ | $\frac{Y}{V} = 16,5$ | d'où $\frac{Y}{P} = 0,43$ |
| » trois heures... | 23,7 | 12,2 | 0,52 |
| » ... | 39,2 | 22,2 | 0,56 |
| » ... | 44,6 | 23,3 | 0,52 |
| » six heures..... | 19,2 | 16,6 | 0,86 |
| » ..... | 42,7 | 34,7 | 0,81 |

Seulement ces nombres correspondraient aux quantités absorbées à 440 degrés par le cuivre et non plus aux quantités dégagées par le phosphore rouge : elles diffèrent légèrement l'une de l'autre si l'absorption ne se complète que pendant le refroidissement.

(2) Ce nombre s'applique seulement au phosphore rouge à l'état de poudre mobile, et n'ayant pas encore subi l'agglomération corrélative de *l'action inverse*.

la transformation du phosphore rouge et l'absorption du phosphore ordinaire par le cuivre.

La généralité de ce dernier point de vue, qu'on retrouve souvent en chimie, rendrait importante l'étude numérique complète du phénomène. Elle est malheureusement presque impossible. La relation à établir est très-complexe, puisqu'il n'y entre pas moins de cinq variables : le volume, le temps, les quantités de phosphore rouge introduit et restant, la surface du cuivre. D'ailleurs, les conditions expérimentales ne sont pas aussi rigoureusement définies que dans les recherches précédentes. Supposons un tube extrêmement long, contenant le phosphore rouge à une extrémité, le cuivre à l'autre; une portion du phosphore rouge se transformera avant que le métal ait rien absorbé, car la vapeur mettra un certain temps pour faire le trajet (1). L'absorption serait au contraire très-rapide si, dans le même tube, le cuivre était placé tout près du phosphore rouge. On voit par cette seule considération qu'il s'agit, pour toute la présente série, d'*expériences descriptives,* plutôt que de *mesures*.

1° L'existence d'une certaine *tension de vapeur de phosphore* subsistant malgré la présence du métal résulte principalement de la comparaison d'expériences faites avec de grands ou de petits espaces; en effet, dans ces deux cas, une même tension correspond à des quantités absolues très-différentes : 1 gramme de vapeur de phosphore ordinaire pour 1 litre donne $0^{gr},200$ pour 200 centimètres cubes, et $0^{gr},020$ seulement pour 20 centimètres cubes.

Les expériences *comparatives* suivantes ont porté sur des quantités à peu près égales de cuivre et de phosphore rouge. Dans le grand volume, les 0,78 du phosphore rouge ont disparu : dans le petit, les 0,55 seulement.

(1) On ne doit pas oublier que la vapeur de phosphore étant 62 fois plus lourde que l'hydrogène, sa diffusion est relativement peu prononcée.

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | | | RAPPORT du phosphore absorbé au phosphore rouge primitif. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Cuivre introduit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore absorbé par le cuivre. | Cuivre introduit. | Phosphore rouge introduit. | Phosphore absorbé par le cuivre. | |
| | cc | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| 2 heures.... | 21,5 | 9,317 | 0,959 | 0,532 | 434 | 44,6 | 24,8 | 0,55 |
| Id. .... | 152,2 | 9,609 | 0,954 | 0,747 | 63 | 6,3 | 4,9 | 0,78 |

L'existence d'une tension de vapeur à 440 degrés est confirmée par quelques circonstances expérimentales. Il est rare qu'avec des espaces de 150 ou 200 centimètres cubes on ne trouve pas quelques milligrammes de phosphore ordinaire condensés à l'extrémité effilée du matras; le volume étant assez grand, l'absorption, pendant la période de refroidissement, ne s'est pas complétée d'une manière absolue. De même, lorsque, dans des tubes de 20 centimètres cubes, on chauffe, non plus 0gr,5 ou 1 gramme, mais 2 ou 3 grammes de phosphore rouge en présence d'environ 10 grammes de cuivre, on trouve, après le refroidissement, une petite couche orangée contre les parois du tube : c'est du phosphore ordinaire qui, n'étant pas absorbé assez vite par le métal, s'est ainsi déposé en changeant d'état allotropique (1).

(1) La tension de vapeur de phosphore ordinaire qui subsiste à 440 degrés, malgré la présence du cuivre, n'est pas du tout négligeable. Elle paraît correspondre au moins à 1 gramme par litre.

Le calcul suivant, tout hypothétique qu'il soit, donne une idée de la valeur de cette tension.

Reportons-nous aux deux expériences qui viennent d'être citées, et supposons que la divergence des résultats reste due uniquement à la différence des volumes. Soient $h$ le nombre de grammes par litre correspondant à la tension du phosphore ordinaire, P le poids du phosphore rouge introduit,

2° Proposons-nous maintenant de prendre rapidement une idée générale de l'influence des différentes variables dont dépend le phénomène observé.

Pour le *volume*, nous admettrons que, si des espaces différents contiennent des quantités de phosphore rouge et des quantités de cuivre proportionnelles aux volumes, les quantités de phosphore ordinaire émis par le phosphore rouge sont elles-mêmes proportionnelles à ces volumes (1).

Avec le *temps*, augmente indéfiniment (2) la quantité de phosphore absorbée par le cuivre; les variations sont d'autant plus lentes qu'on approche davantage de la transformation totale : le phosphore rouge semble toujours laisser un résidu, de sorte que la transformation ne serait rigoureusement terminée qu'au bout d'un temps infini.

Des quantités de *phosphore rouge* de plus en plus grandes, chauffées avec des quantités de cuivre à peu près égales, perdent une fraction de plus en plus petite de leur poids;

---

Q la quantité de phosphore ordinaire absorbé par le cuivre à 440 degrés, avant la période de refroidissement : on aura

$$0{,}532 = 0{,}0215\,h + 0{,}959\,\frac{Q}{P},$$

$$0{,}747 = 0{,}1522\,h + 0{,}954\,\frac{Q}{P};$$

d'où, en supposant $h$ et $\frac{Q}{P}$ constants (ce qui n'est qu'approché), $h = 1^{gr},665$.

(1) Le matras de $156^{cc},8$ et le tube de $20^{cc},2$ cités dans le tableau ci-dessous satisfont à peu près à cette loi. Ils contenaient $23^{gr},3$ et $23^{gr},7$ de phosphore rouge par litre et ils ont donné en trois heures $13^{gr},8$ et $13^{gr},7$ de phosphore par litre. Il est vrai que les quantités de cuivre, ramenées à 1 litre, étaient très-différentes, mais le tassement du métal diminue l'influence de cette inégalité : l'absorption se fait surtout à la partie supérieure du tube renfermant le cuivre.

(2) Les expériences d'une durée de huit heures et de neuf heures, citées dans le tableau ci-dessous pour des espaces de 200 centimètres cubes environ, démontrent nettement que la transformation du phosphore rouge en présence du cuivre est illimitée : en y ramenant tout à un litre, 5 grammes de phosphore rouge y ont perdu $4^{gr},9$, tandis que, en l'absence du cuivre, on aurait obtenu seulement $2^{gr},9$ de phosphore ordinaire.

cette diminution tient peut-être simplement à ce que le métal est en excès de moins en moins prononcé.

L'influence de la *quantité de cuivre* est d'autant plus difficile à apprécier, que le métal étant un peu tassé, l'action absorbante paraît n'être pas la même pour toutes ses parties; elle se produit surtout à la partie supérieure du tube contenant le cuivre, dans les portions exposées les premières à l'action de la vapeur de phosphore.

Toutes les circonstances qui viennent d'être mentionnées font varier non-seulement la quantité de phosphore absorbée à 440 degrés par le cuivre, mais encore la tension de la vapeur de phosphore ordinaire qui subsiste à cette température.

Il est cependant une série d'expériences où cette tension doit rester à peu pres constante : ce sont celles où la quantité de cuivre est capable de saturer exactement la quantité de phosphore rouge introduite. Dans ce cas, les poids de métal libre et de phosphore rouge restant, gardent à tout instant le même rapport; s'il se produit deux fois moins de phosphore ordinaire, il y a aussi deux fois moins de surface absorbante qui n'ait pas été déjà neutralisée. Deux des expériences du tableau ci-après se rapportent à ce cas (1).

Il me paraît inutile d'insister plus longuement sur la discussion de résultats complexes qui s'éloignent du but spécial de ce travail. Je me borne donc à grouper ici les déterminations qui me semblent mériter le plus de confiance.

---

(1) D'après M. Schrœtter, on doit admettre, pour le phosphure de cuivre formé la formule $Cu^4Ph$, ce qui donne 3,81 comme rapport des quantités de métal et de phosphore (Schroetter, *Comptes rendus des séances de l'Académie de Vienne*, 10 mai 1849, p. 301 : *Mémoire sur les phosphures métalliques*, non traduit en français).

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME. V | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. Cuivre introduit. C | Phosphore rouge introduit. P | Phosphore absorbé par le cuivre. Y | RAPPORT des poids du cuivre et du phosphore rouge. $\frac{C}{P}$ | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. Cuivre introduit. $\frac{C}{V}$ | Phosphore rouge introduit. $\frac{P}{V}$ | Phosphore absorbé par le cuivre. $\frac{Y}{V}$ | RAPPORT du phosphore absorbé au phosphore rouge introduit. $\frac{Y}{P}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Volumes d'environ 200 centimètres cubes.** | | | | | | | | | |
| | cc | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| 2 heures..... | 165,6 | 12,35 | 0,851 | 0,614 | 14,5 | 75 | 5,1 | 3,7 | 0,72 |
| Id. ..... | 165,3 | 18,78 | 2,749 | 1,275 | 6,8 | 114 | 16,6 | 7,7 | 0,46 |
| 3 heures..... | 152,2 | 9,609 | 0,954 | 0,747 | 10,1 | 63 | 6,3 | 4,9 | 0,78 |
| Id. ..... | 156,8 | 11,548 | 3,660 | 2,167 | 3,2 | 74 | 23,3 | 13,8 | 0,59 |
| 8 heures..... | 180,3 | 18,316 | 0,920 | 0,915 | 19,9 | 102 | 5,10 | 5,08 | 0,99 |
| 9 heures..... | 244 | 8,73 | 1,225 | 1,205 | 7,1 | 36 | 5,02 | 4,94 | 0,98 |
| **Volumes d'environ 20 centimètres cubes.** | | | | | | | | | |
| 2 heures..... | 21,9 | 17,129 | 0,836 | 0,394 | 20,5 | 782 | 38,2 | 18,0 | 0,47 |
| Id. ..... | 24,1 | 20,436 | 2,904 | 0,933 | 7,0 | 848 | 120,5 | 38,7 | 0,32 |
| Id. ..... | 28,5 | 25,039 | 5,387 | 1,353 | 4,7 | 879 | 189,0 | 47,5 | 0,25 |
| 3 heures..... | 20,2 | 11,954 | 0,479 | 0,276 | 25,0 | 592 | 23,7 | 13,7 | 0,58 |
| Id. ..... | 23,3 | 10 988 | 0,914 | 0,551 | 12,0 | 472 | 39,2 | 23,7 | 0,60 |
| Id. ..... | 22,2? | 12,696 | 2,491 | 0,972 | 5,1 | 572 | 112,2 | 43,8 | 0,39 |
| Id. ..... | 21,5 | 9,317 | 0,959 | 0,532 | 9,7 | 434 | 44,6 | 24,8 | 0,55 |
| 6 heures..... | 23,0 | 11,245 | 0,442 | 0,417 | 25,4 | 489 | 19,2 | 18,1 | 0,94 |
| Id. ..... | 21,5 | 11,481 | 0,919 | 0,778 | 12,5 | 534 | 42,7 | 36,2 | 0,85 |
| Id. ..... | 23,2 | 13,368 | 2,625 | 1,644 | 5,1 | 576 | 113,1 | 70,9 | 0,63 |
| **Phosphore rouge et cuivre en proportions atomiques.** | | | | | | | | | |
| 3 heures ..... | 24,2 | 3,901 | 1,022 | 0,605 | 3,8 | 161 | 42,2 | 25.0 | 0,59 |
| 6 heures..... | 22,8 | 3,897 | 1,022 | 0,874 | 3,8 | 171 | 44,8 | 38,3 | 0,86 |

Les nombres réunis par une accolade sont relatifs aux expériences faites comparativement, c'est-à-dire où les tubes étaient chauffés ensemble.

## § VI. — Transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge.

*Caractères généraux de cette transformation.* — Les états allotropiques d'un même corps simple se distinguent surtout par les phénomènes calorifiques qui accompagnent leur transformation. M. Favre a établi que, quand le phosphore ordinaire se change en phosphore rouge, il y a *dégagement de chaleur*. Toutes les considérations développées par divers savants, notamment par M. Berthelot, au sujet des phénomènes de ce genre (*réactions exothermiques*) sont donc ici applicables.

Rappelons d'abord les conditions dans lesquelles se produit la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge, et insistons à ce sujet sur quelques circonstances inconnues ou peu remarquées jusqu'ici.

1° La *lumière* seule, peut à froid changer le phosphore ordinaire en phosphore insoluble dans le sulfure de carbone (1).

Cet effet de la lumière est extrêmement sensible, et peut se manifester par une expérience analogue à celle qui se fait dans les cours au sujet du chlorure d'argent (2). J'introduis du phosphore dans un tube qui est ensuite scellé à la lampe, puis je fais fondre de manière à tapisser presque toute la surface intérieure d'une couche très-mince; en enveloppant de papier gris l'une des moitiés du tube et en

(1) Cette transformation, découverte par Berzélius, a été étudiée par M. Schrœtter (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXIV), et plus récemment par M. Lallemand (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 31 janvier 1870, p. 182) : d'après lui, les rayons lumineux de la partie chimique du spectre solaire sont absorbés par une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone, en produisant un dépôt de phosphore insoluble.

(2) Depuis que le présent Mémoire a été présenté à l'Académie (2 octobre 1871), M. Chevreul a eu occasion de rappeler comment, dès 1817, N. Niepce cherchait à utiliser pour la photographie le changement allotropique que le phosphore subit sous l'influence de la lumière (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 30 octobre 1871, p. 1018).

exposant à la lumière, on reconnaîtra au bout de quelque temps que la partie recouverte de papier n'a que peu ou point changé de teinte; la partie laissée à nu est devenue jaune, et, si l'action de la lumière s'est prolongée, orangée ou même rougeâtre.

Depuis deux ans, je conserve du phosphore ordinaire dans un ballon que j'avais fermé à la lampe après y avoir fait le vide pendant l'ébullition du phosphore, vers 160 degrés. Ce ballon a été laissé dans une pièce qui peut recevoir tous les jours la lumière solaire. La surface du phosphore, dans les parties exposées aux rayons lumineux, est devenue d'abord légèrement rougeâtre, puis peu à peu très-foncée. Le ballon étant rigoureusement vide, cette modification ne peut être attribuée qu'à la lumière.

2° L'action de *la chaleur* fournit, comme on sait, le moyen le plus rapide d'obtenir le phosphore rouge.

Dès 200 degrés, le phosphore ordinaire commence à prendre une teinte très-légèrement jaune, semblable à celle que lui donne la première action de la lumière; la vapeur du phosphore ordinaire que l'on fait bouillir sous de faibles pressions à cette même température est entièrement incolore.

A mesure que la température est plus élevée, la transformation du phosphore devient plus marquée et plus prompte; les teintes successives qui apparaissent peu à peu par la seule action de la lumière se produisent de plus en rapidement. Il est même impossible de faire bouillir du phosphore à la pression ordinaire, c'est-à-dire vers 290 degrés, sans obtenir une petite quantité de phosphore rouge; j'ai observé notamment ce phénomène en distillant, dans un courant d'azote, du phosphore ordinaire qui avait été purifié par trois distillations successives.

En résumé, toutes les fois que le phosphore cesse d'être incolore et translucide, il se forme une petite quantité de phosphore insoluble dans le sulfure de carbone. La couleur de cet état allotropique est extrêmement variable, depuis

le jaune jusqu'au brun en passant par l'orangé ou le rouge; ces variétés sont sans doute comparables à celles qui ont été signalées pour le soufre.

Le phosphore rouge obtenu par l'effet prolongé d'une température de 230 à 290 degrés (1) a une extrême compacité. Il forme des culots très-durs, très-adhérents au verre, très-difficiles à débarrasser du phosphore ordinaire qui les imprègne, et par conséquent extrêmement inflammables. C'est évidemment le phosphore ordinaire qui produit cette compacité; en se condensant entre les particules de phosphore rouge et en se changeant lui-même en cet état allotropique, il a réuni ces particules entre elles comme par l'effet d'un ciment sans qu'elles aient subi elles-mêmes aucune fusion véritable. Ainsi s'expliquent les caractères du phosphore rouge obtenu par M. Schrœtter en chauffant pendant huit jours entiers du phosphore ordinaire vers 260 degrés : cette variété, dure et compacte, rappelant l'aspect de l'hématite, est celle qui a servi à M. Regnault pour ses déterminations de chaleur spécifique.

---

(1) J'ai fait, pour apprécier la rapidité de la transformation du phosphore ordinaire entre 210 et 300 degrés, quelques expériences qui ne sont qu'approximatives : je les donne néanmoins pour fixer les idées sur ce sujet :

| TEMPS pendant lequel les tubes ont été chauffés. | TEMPÉRATURE du bain d'huile. | PHOSPHORE ordinaire introduit. | PHOSPHORE rouge produit. | RAPPORT. |
|---|---|---|---|---|
| | ° | gr | gr | gr |
| 25 heures en 11 fois. | 210-220 | 8,7 | 0,8 | 0,09 |
| 8 heures..... | 250-270 | 9,8 | 1,5 | 0,15 |
| 7 heures en 2 fois.. | 280-290 | 10,4 | 4,4 | 0,42 |
| Id. id. | Id. | 2,5 | 0,8 | 0,32 |

Les nombres réunis par une accolade sont relatifs aux expériences faites comparativement.

Les tubes n'avaient que leur partie inférieure plongée dans le bain d'huile.

3° Certains corps *paraissent accélérer* la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge. Tels sont l'iode, d'après M. Brodie, et même le sélénium d'après M. Hittorf (1) [M. Brodie, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, vol. V. — M. Hittorf, *Annales de Poggendorff*, t. CXXVI, année 1865].

La mousse de platine, qui facilite tant de réactions exothermiques, ne paraît pas modifier bien notablement la rapidité de transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge. C'est ce qui résulte des expériences comparatives suivantes, où deux tubes ont été chauffés à 250-270 degrés dans le même bain d'huile pendant huit heures :

| | | Phosphore rouge. |
|---|---|---|
| | 9gr,8 de phosphore ordinaire, ils ont donné. | 1gr,5 |
| Avec | 9,3 » » ... / 0,7 de mousse de platine..... | 1,7 |

Au rouge, la vapeur de phosphore, passant sur de la mousse de platine, donne un phosphure métallique sans se modifier elle-même.

4° *Au delà de* 290 *degrés*, point d'ébullition du phosphore ordinaire, la production du phosphore rouge augmente de rapidité, mais elle ne peut plus s'effectuer qu'en vase clos ou à des pressions supérieures à 760 millimètres. Elle laisse toujours une certaine quantité de phosphore ordinaire, de même que l'hydrogène et l'oxygène se combinant au rouge laissent toujours une certaine tension de dissociation.

Toutes les expériences qui suivent sont relatives à la température de 440 degrés; elles sont parallèles à celles qui ont été faites en partant du phosphore rouge; l'une de ces études complète et abrége nécessairement l'autre.

(1) Le soufre ajouté au phosphore ordinaire dans la proportion de 10 à 15 pour 100 ne m'a paru accélérer la transformation que d'une manière très-minime.

*Influence du volume.* — De même que pour le phosphore rouge, la transformation du phosphore ordinaire est avant tout un phénomène de tension de vapeur, et l'on peut admettre la loi suivante :

*Si des espaces différents contiennent des quantités de phosphore ordinaire proportionnelles aux volumes, les quantités de phosphore ordinaire persistant au bout d'un même temps seront elles-mêmes proportionnelles à ces volumes.*

On trouvera dans le tableau suivant plusieurs expériences qui vérifient approximativement cette loi (en partant de 30 grammes par litre). J'y réunis les déterminations où la température de 440 degrés a été maintenue pendant huit heures consécutives.

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. Phosphore ordinaire introduit. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. Phosphore ordinaire persistant. | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. Phosphore ordinaire introduit. | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. Phosphore ordinaire persistant. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Environ 2gr,85 par litre. | | | |
| 8 heures. | cc 500,2 | gr 1,42 | gr 1,42 | gr 2,85 | gr 2,85 |
| | | Environ 6 grammes par litre. | | | |
| Id. | 534,6 | 3,18 | 2,879 | 5,95 | 5,39 |
| Id. | 529,7 | 2,80 | 2,752 | 5,38 | 5,29 |
| | | Environ 16 grammes par litre. | | | |
| Id. | 258,1 | 4,15 | 1,281 | 16,08 | 4,99 |
| | | Environ 30 grammes par litre. | | | |
| Id. | 158,5 | 5,0 | 0,625 | 31,2 | 4,00 |
| Id. | 160,4 | 5,0 | 0,630 | 31,2 | 3,98 |
| Id. | 480,0 | 16,0 | 1,971 | 33,3 | 4,17 |
| Id. | 527,9 | 15,3 | 2,107 | 29,0 | 4,04 |
| Id. | 485,5 | 14,4 | 1,973 | 29,7 | 4,12 |

*Influence du poids de phosphore ordinaire introduit.* — Examinons, d'après ces résultats, quelle est au bout d'un même temps (huit heures) la quantité de phosphore ordinaire persistant lorsqu'on part de différents poids de phosphore ordinaire.

1° Avec une petite quantité de phosphore ordinaire ($2^{gr},85$ par litre), on n'obtient pas de phosphore rouge. C'est ainsi qu'une petite quantité de vapeur se maintient sans condensation partielle, si l'on est au-dessous de la tension maximum.

2° Avec une teneur d'environ 6 grammes par litre, il y a encore très-peu de phosphore rouge formé, puisqu'au bout de huit heures il reste $5^{gr},3$ de phosphore ordinaire. Ce nombre est supérieur à celui qu'on aurait eu, au bout du même temps, en partant du phosphore rouge.

3° Avec 16 grammes par litre, il y a environ 5 grammes de phosphore ordinaire persistant; ce nombre est encore supérieur à celui qu'on aurait en partant du phosphore rouge.

4° Les expériences les plus nombreuses correspondent à une teneur d'environ 30 grammes par litre. Il reste alors au bout de huit heures environ 4 grammes de phospore ordinaire : cette quantité est notablement moindre qu'en partant du phosphore rouge ($4^{gr},4$), car ce nombre $4^{gr},4$ obtenu au bout de huit heures avec le phosphore rouge est une valeur instable qui diminue lorsqu'on chauffe plus longtemps.

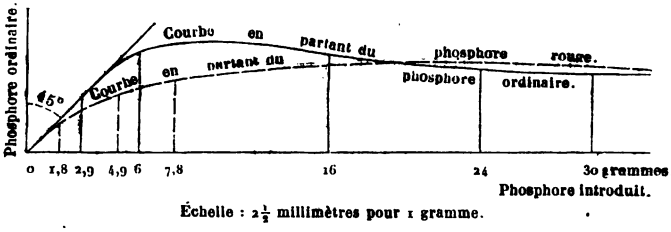
5° J'ai cherché à compléter ces rapprochements en chauffant à 440 degrés des matras en verre vert contenant de 70 à 100 grammes par litre. Aucun de ces essais n'a réussi : il y a toujours eu explosion. Elle doit être attribuée, sans doute, non-seulement à l'énorme tension de vapeur développée au commencement de l'expérience, mais encore à la chaleur dégagée par la transformation brusque d'une masse aussi considérable de phosphore. Nous ver-

rons, en effet, que déjà avec 30 grammes par litre, la réaction est extrêmement rapide dans les premiers instants.

En résumé, lorsqu'on chauffe à 440 degrés des quantités croissantes de phosphore ordinaire, supérieures à une certaine limite, la quantité de phosphore rouge produite en huit heures va toujours en augmentant. Mais ce qui caractérise la transformation, c'est surtout la quantité de phosphore ordinaire persistant. Elle atteint un certain maximum pour une teneur correspondant à environ 7 grammes par litre, puis elle diminue ensuite. Cette diminution s'expliquera naturellement par les vitesses de la transformation propres à ces différents cas.

La courbe ci-dessous exprime ces premiers résultats :

*Courbe représentant les quantités de phosphore ordinaire au bout de huit heures en partant : 1° de différents poids de phosphore ordinaire; 2° de différents poids de phosphore rouge.*




Échelle : $2\frac{1}{2}$ millimètres pour 1 gramme.

*Influence de la diminution du temps.* — Lorsqu'on diminue la durée de la température de 440 degrés, il se produit de moindres quantités de phosphore rouge. L'expérience suivante montre qu'avec 30 grammes par litre, c'est surtout dans les premiers temps que s'effectue la transformation : au bout de deux heures, 30 grammes de phosphore ordinaire ne laissent déjà plus que $5^{gr},3$. Ainsi dans les deux premières heures, il s'est produit jusqu'à $24^{gr},7$ de phosphore rouge, tandis que dans les six heures *suivantes il ne* s'en forme plus que $1^{gr},3$. Il est probable

qu'une proportion notable de ce phosphore rouge s'est produite avant même que la température de 440 degrés ne soit atteinte, entre 290 et 440 degrés.

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore ordinaire introduit. | Phosphore ordinaire persistant | Phosphore ordinaire introduit. | Phosphore ordinaire persistant. |
| 2 heures. | cc 233,3 | gr 7,25 | gr 1,240 | gr 31,08 | gr 5,38 |

On arrive aux mêmes conclusions en partant des expériences suivantes citées par M. Hittorf, et relatives à une teneur d'environ 24 grammes par litre :

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore ordinaire introduit. | Phosphore ordinaire persistant. | Phosphore ordinaire introduit. | Phosphore ordinaire persistant. |
| 5 minutes | cc 8,758 | gr 0,225 | gr 0,136 | gr 25,6 | gr 15,47 |
| ½ heure.. | 8,518 | 0,207 | 0,102 | 24,3 | 11,99 |
| ½ » . | 8,507 | 0,202 | 0,095 | 23,7 | 11,11 |
| 2¼ » | 8,527 | 0,202 | 0,060 | 23,7 | 6,98 |
| 8 » (1) | » | » | » | 24 | 4,4 |

*Influence de l'augmentation du temps.* — Une durée de huit heures ne suffit pas pour limiter la transformation.

(1) Ce dernier résultat est déduit, par interpolation, des expériences faites par moi-même et citées plus haut. L'examen de la courbe montre que cette interpolation doit être à très-peu près exacte.

du phosphore ordinaire : j'ai du l'étudier pour un temps plus considérable :

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME du ballon | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. Phosphore ordinaire introduit | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. Phosphore ordinaire persistant. | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. Phosphore ordinaire introduit. | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. Phosphore ordinaire persistant. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Environ 6 grammes par litre. | | | |
| | cc | gr | gr | gr | gr |
| 37 heures. | 489 | 2,24 | 2,167 | 4,58 | 4,43 (1) |
| 32 » | 475,3 | 2,66 | 2,316 | 5,60 | 4,87 |
| 40 » | 458,8 | 2,70 | 2,146 | 5,89 | 4,68 |
| | | Environ 30 grammes par litre. | | | |
| 17 » | 390,4 | 12,92 | 1,431 | 33,1 | 3,72 |
| 24 » | 443,4 | 13,63 | 1,583? | 30,7 | 3,62? |
| 27 » | 261,7 | 8,7 | 0,963 | 33,2 | 3,74 |
| 41 » | 554,1 | 17,52 | 1,973 | 31,6 | 3,6 |

1° Pour de faibles quantités de phosphore ordinaire, l'action prolongée de la température de 440 degrés diminue la portion de phosphore ordinaire persistant, mais cette diminution est extrêmement lente. Ainsi $5^{gr},9$ laissent environ $5^{gr},3$ au bout de huit heures, et $4^{gr},7$ au bout de quarante heures; ce dernier nombre est encore très-éloigné des 4 grammes obtenus en huit heures avec 30 grammes par litre. De même qu'en partant du phosphore rouge, les progrès de la transformation sont d'autant plus difficiles que les quantités introduites sont plus petites.

(1) La quantité de phosphore rouge par litre étant de $4^{gr},58$ seulement, *cette expérience ne* peut pas être comparée immédiatement aux deux autres.

2° Avec des teneurs de 30 grammes par litre, la quantité de phosphore ordinaire restant, qui est d'environ 4 grammes au bout de huit heures, diminue notablement quand on chauffe très-longtemps. *Cette diminution paraît avoir une limite,* qui est d'environ $3^{gr},6$ par litre.

*Résumé des expériences sur la transformation du phosphore ordinaire.* — Les expériences de cette série établissent approximativement la relation entre le temps et les quantités de phosphore ordinaire persistant à 440 degrés pour différents poids de phosphore ordinaire introduits.

Suivie dans sa marche progressive, la transformation du phosphore ordinaire est simple et continue. Il n'y a pas, comme dans la transformation inverse, de perturbation due à un changement de compacité du phosphore rouge : celui qui se dépose est, dès sa formation, très-dur, très-cohérent (1). Ainsi : *quand le temps augmente, la quantité de phosphore ordinaire persistant diminue d'une manière continue, mais cette diminution est de plus en plus lente : elle tend vers une limite.*

Les courbes ci-après donnent une idée de la vitesse de transformation. Elles justifient les remarques suivantes :

1° Pour les petites quantités, la transformation est extrêmement lente;

2° Pour les grandes quantités, c'est surtout dans les premiers moments qu'elle est très-rapide : au bout de deux heures, 30 grammes de phosphore ordinaire ont déjà produit $24^{gr},7$ de phosphore rouge.

---

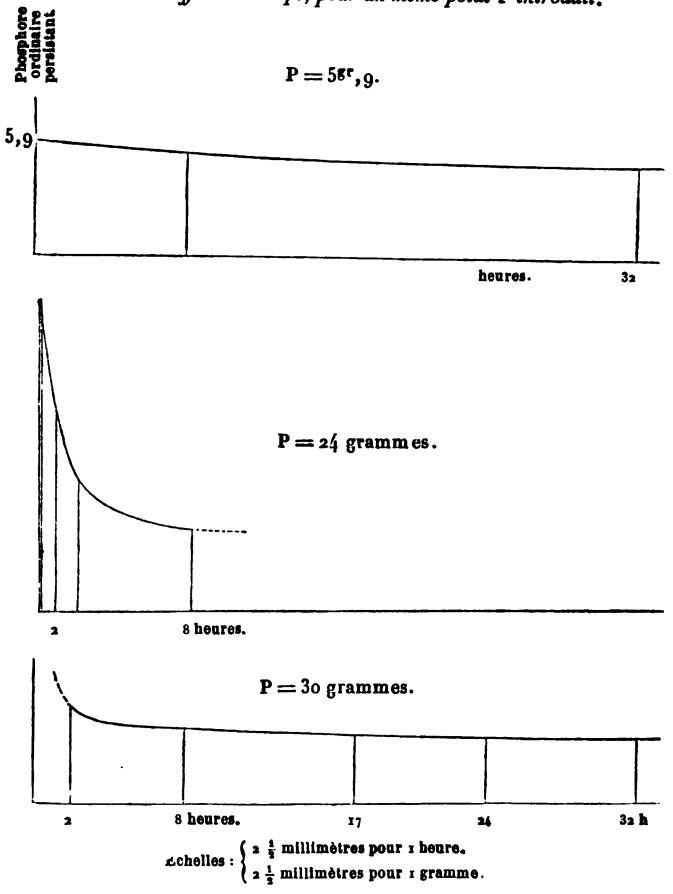
(1) Cette compacité presque immédiate est due évidemment à ce que le phosphore ordinaire, ici en grand excès, soude presque immédiatement entre elles les particules de phosphore rouge qui se forment aux dépens et au sein même de ce phosphore ordinaire dès qu'il se condense. Au contraire, dans les expériences où l'on part du phosphore rouge, le phosphore ordinaire se forme lentement et se condense, lentement aussi, sur le phosphore rouge en grand excès, dont les particules doivent être peu à peu soudées entre elles par le fait même de cette condensation.

3° Au point de vue théorique, il est important de remarquer que la vitesse de transformation, à un instant donné, dépend non-seulement de la quantité de phosphore ordinaire persistant à cet instant, mais encore de la quantité de phosphore rouge déjà formé. Ainsi 6 grammes après huit heures et 30 grammes après deux heures laissent une même quantité $5^{gr},4$ de phosphore ordinaire persistant; mais dans l'une des expériences, la transformation est encore bien plus lente que dans l'autre.

4° Le phénomène est limité par une certaine tension de vapeur de phosphore. On peut donc, en partant de quantités de plus en plus grandes de phosphore ordinaire, obtenir des quantités de plus en plus grandes de phosphore rouge. La température de 440 degrés est ainsi favorable surtout à la production du phosphore rouge. Dans les usines où l'on fabrique cette substance, on pourrait donc avoir intérêt à terminer l'opération à des températures supérieures à 290 degrés (point d'ébullition du phosphore ordinaire), de manière à avoir une plus grande rapidité de transformation.

| PHOSPHORE ORDINAIRE introduit. | QUANTITÉS DE PHOSPHORE ORDINAIRE PERSISTANT AU BOUT DE | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5min | $\frac{1}{4}$ h | 2h | 8h | 17h | 24h | 32h | 41h |
| gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| 2,9..... | // | // | // | 2,9 | // | // | // | // |
| 5,9..... | // | // | // | 5,3 | // | // | 4,9 | 4,7 |
| 16,0..... | // | // | // | 5,0 | // | // | // | // |
| 24,0 (M. Hittorf). | 15,5 | 11,1 | 7,0 | 4,4 | // | // | // | // |
| 30,0..... | // | // | 5,4 | 4,0 | 3,7 | 3,6 | // | 3,6 |

*Courbes représentant les quantités de phosphore ordinaire persistant, au bout de différents temps, pour un même poids* P *introduit.*




*Identité des limites obtenues en partant des deux états allotropiques du phosphore.* — Nous pouvons maintenant rattacher l'une à l'autre les deux séries d'expériences entreprises en partant des deux états allotropiques. Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge, on obtient du phosphore ordinaire; lorsqu'on chauffe du phosphore ordinaire, il

donne lui-même du phosphore rouge. Les deux phénomènes inverses ont-ils une limite, et cette limite est-elle la même pour tous deux?

L'expérience, de même que les idées générales qu'on peut avoir *à priori*, semble conduire à l'*identité de ces limites*.

Examinons d'abord le cas auquel correspondent les expériences les plus nombreuses, celui où la quantité de substance introduite est de 30 grammes par litre.

En partant du phosphore rouge, on a, comme quantités de phosphore ordinaire produites, au bout de :

| 2 heures. | 8 heures. | 23 heures. | 32 heures. | 47 heures. |
|---|---|---|---|---|
| $4^{gr},75$ | $4^{gr},4$ | $3^{gr},9$ | $3^{gr},7$ | $3^{gr},7$ |

En partant du phosphore ordinaire, les quantités persistantes sont, au bout de :

| 2 heures. | 8 heures. | 17 heures. | 24 heures. | 41 heures. |
|---|---|---|---|---|
| $5^{gr},4$ | $4^{gr},0$ | $3^{gr},7$ | $3^{gr},6$ | $3^{gr},6$ |

Ces deux séries semblent tendre chacune vers une limite qui est à peu près la même pour toutes deux, $3^{gr},6$ environ; du moins, la différence est à peu près de l'ordre de grandeur des perturbations que nous avons reconnues pouvoir être introduites par les causes d'erreur (1).

Cette même limite se retrouve en partant d'autres quantités de phosphore :

1° On a vu que 16 grammes de phosphore rouge par litre

(1) Il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit ici d'expériences difficiles et même dangereuses.

D'ailleurs, les conditions matérielles ne sont pas rigoureusement identiques dans les deux séries. Lorsqu'on part du phosphore rouge, le résidu qui reste à cet état est accumulé au fond du ballon; lorsqu'on part du phosphore ordinaire, le phosphore rouge produit recouvre toute la surface intérieure et forme au fond une croûte très-dure dont la compacité est *supérieure à celle* qu'acquiert progressivement le résidu, dans la première *série*.

chauffés jusqu'à cinquante-quatre heures donnent des quantités de phosphore ordinaire qui décroissent jusqu'à $3^{gr},6$ environ.

2° Lorsqu'on chauffe 1000 grammes de phosphore rouge par litre, la limite de la transformation semble devoir être atteinte très-rapidement, puisque la vitesse dépend surtout de la masse introduite. Or, au bout de huit heures, on obtient, dans ce cas, une quantité de phosphore ordinaire qui paraît assez rapprochée de $3^{gr},5$ ou $3^{gr},6$ par litre.

3° Lorsqu'on chauffe $4^{gr},9$ de phosphore rouge par litre, la transformation s'accroît d'une manière continue quand le temps augmente, mais ses progrès sont d'une extrême lenteur. Cependant, en quatre-vingt-trois heures, on a jusqu'à $3^{gr},32$ de phosphore ordinaire, ce qui semble indiquer qu'au bout d'un temps beaucoup plus considérable, on pourrait converger vers $3^{gr},5$ par litre.

En partant de 5 à 6 grammes de phosphore ordinaire, la transformation inverse progresse d'une manière continue, mais avec une telle lenteur, qu'on ne peut même pas en prévoir la limite. Toutefois, rien n'empêche que cette limite ne soit également $3^{gr},5$ ou $3^{gr},6$.

En résumé, *les deux états allotropiques du phosphore, dans leurs transformations réciproques, tendent toujours vers une même limite.* Cette limite représente l'état d'équilibre commun des deux phénomènes inverses. Elle paraît être d'environ $3^{gr},6$ pour la température de 440 degrés (1).

## § VII. — Comparaison aux expériences de M. Hittorf.

M. Hittorf, professeur à l'Académie de Münster, a fait, en 1865, sur le sujet qui nous occupe, des expériences décrites en détail dans les *Annales de Poggendorf*,

(1) La limite pourrait être un peu inférieure à $3^{gr},6$, mais les expériences montrent qu'à partir de ce nombre, les résultats donnés par les deux états allotropiques sont sensiblement identiques : c'est là le point important.

t. CXXVI, année 1865. Elles portent sur trois variétés de phosphore, que M. Hittorf considère comme trois états allotropiques distincts :

1° Le phosphore ordinaire (densité 1,8);

2° Le phosphore rouge du commerce (densité 2,16), que M. Hittorf appelle *phosphore métallique amorphe ;*

3° Le phosphore métallique cristallisé (densité 2,34) : M. Hittorf l'obtient principalement en chauffant pendant huit ou dix heures du phosphore ordinaire au rouge blanc, en vase clos, avec un grand excès de plomb; il sépare ensuite ce métal au moyen d'acide azotique faible d'une densité 1,1.

Cette distinction de trois états allotropiques peut soulever quelques objections. Il me paraît probable que le phosphore métallique, en le supposant bien privé de plomb, doit être regardé comme ne différant du phosphore rouge habituel que par une plus grande compacité et par l'état cristallin.

Quoi qu'il en soit, M. Hittorf a mesuré la transformation de ces trois variétés de phosphore aux températures de 230, 358, 447 et 530 degrés. Je citerai *en totalité* ses déterminations.

*Expériences à 440 degrés.* — Ce sont celles qui doivent être comparées aux recherches exposées dans le présent travail.

| DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Phosphore introduit. | Phosphore ordinaire produit ou persistant. | Phosphore introduit. | Phosphore ordinaire produit ou persistant. |
| | | Phosphore rouge. | | | |
| | cc | gr | gr | gr | gr |
| 35 minut. | 19,479 | 0,609 | 0,089 | 31,24 | 4,54 |
| 3 heures. | 19,420 | 0,526 | 0,089 | 27,08 | 4,57 |
| | | Phosphore métallique cristallisé. | | | |
| 4 heures. | 9,700 | 0,323 | 0,025 | 33,30 | 2,58 |
| | | Phosphore ordinaire. | | | |
| 5 minut. | 8,758 | 0,225 | 0,136 | 25,63 | 15,47 |
| ½ heure.. | 8,518 | 0,207 | 0,102 | 24,34 | 11,99 |
| ¾ » | 8,507 | 0,202 | 0,095 | 23,69 | 11,11 |
| 2¼ » | 8,527 | 0,202 | 0,060 | 23,63 | 6,98 |
| 6 » | 17,753 | 0,175 | 0,125 | 9,86 | 7,06 |

De ces expériences, ainsi que de celles relatives aux autres températures, M. Hittorf conclut que chaque état allotropique produit une tension de vapeur distincte (1). Cette tension maximum correspondrait à 447 degrés :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pour le phoshore ordinaire, à..... | gr 7,0 | par litre. |
| » métallique amorphe à.. | 4,5 | » |
| » métallique cristallisé à.. | 2,6 | » |

L'existence de ces tensions distinctes paraît tout à fait inexplicable. On ne voit pas pourquoi un certain état d'équilibre ne finit pas par s'établir entre deux actions inverses. D'ailleurs, dans les trois cas, les vapeurs qui auraient les trois tensions maxima différentes sont formées en réa-

(1) D'après M. Hittorf, le phosphore rouge du commerce, chauffé pendant plus de huit heures à 440 degrés acquiert la même teinte et la *même densité* que le phosphore métallique cristallisé.

lité par une même substance, c'est-à-dire par du phosphore ordinaire.

Mes propres expériences conduisent à un résultat complétement différent de celui que M. Hittorf a cru pouvoir déduire des siennes. Quand on chauffe, dans un espace de 1 litre, 30 grammes soit de phosphore rouge, soit de phosphore ordinaire, on trouve, au bout de quarante heures, des quantités de phosphore ordinaire sensiblement identiques; en d'autres termes, les deux phénomènes ont la même limite.

Mon travail ne contredit pas celui de M. Hittorf, quant aux *résultats numériques*. J'ai déjà fait ressortir ce point important dans différentes parties de ce Mémoire. Mes expériences reçoivent ainsi une précieuse confirmation; mais, en complétant celles de M. Hittorf, elles en changent profondément la conclusion. L'erreur du savant allemand est venue surtout de ce qu'il n'a aucunement remarqué l'influence de la quantité de phosphore employée sur la vitesse de transformation (1).

*Expériences à des températures autres que 440 degrés.* — M. Hittorf a fait encore une série d'expériences relatives aux températures suivantes :

358° température d'ébullition de l'iodure de mercure.
409 température d'ébullition du soufre sous la pression 358 millimètres.
530 température d'ébullition du pentasulfure de phosphore $PhS^5$.

(1) Sur cinq expériences faites en partant du phosphore ordinaire, M. Hittorf en a quatre qui sont relatives à des teneurs d'environ 24 grammes par litre. La cinquième expérience correspond au contraire à environ 10 grammes par litre, et il se trouve qu'avec la durée de l'expérience le nombre obtenu est sensiblement le même que pour la quatrième. Si M. Hittorf était parti, pour la cinquième expérience comme pour la quatrième, de 30 grammes par litre, il aurait trouvé un résultat notablement différent; il n'aurait pas conclu alors, comme il l'a fait, que la limite de la transformation était atteinte et que cette limite est différente de celle qu'on obtient en partant du phosphore rouge.

Ces déterminations sont rapportées en totalité dans le tableau suivant :

| TEMPÉRATURE. | DURÉE de la température de 440 degrés. | VOLUME. | NOMBRES DE L'EXPÉRIENCE. | | NOMBRES RAMENÉS A 1 LITRE. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Phosphore introduit. | Phosphore ordinaire produit ou persistant. | Phosphore introduit. | Phosphore ordinaire produit ou persistant. |
| | | | **Phosphore rouge.** | | | |
| 358° | 1 heure... | cc 12,922 | gr 0,258 | gr 0,002 | gr 12,92 | gr 0,10 |
| 409 | ¾ » | 10,166 | 0,377 | 0,011 | 37,08 | 1,08 |
| 530 | ½ » | 20,359 | 0,510 | 0,315 | 25,05 | 15,47 |
| | | | **Phosphore métallique cristallisé.** | | | |
| 530 | 1¼ heure.. | 7,668 | 0,137 | 0,079 | 17,87 | 10,30 |
| Id. | Id. | 7,530 | 0,124 | 0,079 | 16,47 | 10,49 |
| | | | **Phosphore ordinaire.** | | | |
| 358 | 7 minutes. | 9,56 | 0,172 | 0,128 | 17,99 | 13,39 |
| Id. | ½ heure... | 19,162 | 0,200 | 0,145 | 10,44 | 7,57 |
| Id. | 1 » | 14,001 | 0,212 | 0,097 | 15,14 | 6,93 |
| Id. | 2 » | 8,205 | 0,169 | 0,044 | 20,60 | 5,36 |
| Id. | 6¼ » | 19,251 | 0,292 | 0,105 | 15,17 | 5,45 |
| 530 | 2½ » | 8,152 | 0,203 | 0,166 | 24,90 | 20,36 |

Je n'ai fait aucune expérience aux températures de 358, 409 et 530 degrés. Je ne dois donc critiquer qu'avec une certaine réserve ces derniers résultats de M. Hittorf. J'admets complétement leur exactitude numérique, mais je crois pouvoir affirmer que ces expériences ne sont ni assez nombreuses ni assez prolongées pour établir et mesurer une limite (1).

(1) Les différentes expériences ne sont pas comparables, parce que les poids de phosphore introduits n'y sont pas les mêmes, et que la valeur du poids par litre modifie considérablement la vitesse de transformation.

Les limites sont probablement d'autant plus longues à atteindre, que la

En résumé, *les déterminations faites par M. Hittorf soit à 440 degrés, soit à d'autres températures, n'autorisent aucunement à conclure, comme il l'a fait, à l'existence de trois limites différentes pour les trois états allotropiques du phosphore.*

*Cette conclusion est contredite formellement par mes propres expériences, mais les résultats numériques concordent avec ceux de M. Hittorf.*

Le tort de M. Hittorf a donc été de tirer des conclusions hasardées, et *à priori* inadmissibles, d'expériences exactes, mais trop peu nombreuses. Ses déterminations n'en donnent pas moins des indications très-utiles, parce qu'elles s'appliquent à une assez grande étendue de l'échelle des températures. Ainsi elles montrent qu'à 530 degrés, les transformations des deux états allotropiques du phosphore tendent vers une limite comprise entre 15 et 20 grammes, tandis qu'à 440 degrés, elle n'est que de $3^{gr},6$. La limite commune des deux transformations inverses, c'est-à-dire la quantité définitive de phosphore ordinaire produit ou persistant, *doit donc augmenter avec la température.*

## § VIII. — Résumé général.

Le présent Mémoire a précisé les conditions de la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore, en comparant minutieusement ce *changement d'état chimique* d'un corps à un changement d'état phy-

---

température est moins élevée. A 440 degrés, on a vu que, pour des poids de 15 à 30 grammes, la limite n'est point encore atteinte au bout de huit heures : or à 358 degrés, M. Hittorf n'a pas chauffé plus de 6 heures. Il est vrai que deux expériences relatives au phosphore ordinaire ont donné pour deux et six heures des résultats sensiblement identiques, mais les poids de phosphore employés dans ces deux expériences étaient loin d'être identiques ($15^{gr},17$ et $20^{gr},60$).

sique. L'un est un cas particulier, l'autre un cas plus général d'un même genre de transformation.

Lorsqu'on chauffe un liquide dans un espace limité, il s'établit bientôt un équilibre mobile entre la production de la vapeur et la condensation, et de ces deux actions inverses résulte une force élastique maximum.

De même, lorsque dans un espace limité, porté tout entier à 440 degrés, on chauffe une quantité suffisante de phosphore, il finit par s'établir un équilibre mobile entre les deux transformations inverses. *Une même limite est donc atteinte, quel que soit celui des deux états allotropiques pris comme point de départ.* La grandeur de cette limite et la rapidité de sa production augmentent avec la température.

Cette tension commune est le résultat final de l'expérience suffisamment prolongée, mais on tend vers elle avec des vitesses très-différentes. Comme la transformation est lente, nous avons pu la suivre dans toutes ses phases, avant que la limite ne soit atteinte; en d'autres termes, nous avons cherché à apprécier comment varie la vitesse de transformation, suivant les poids de chacun des deux états allotropiques existant à l'instant considéré.

Dans cette étude, nous avons reconnu comme première loi, que *les poids de phosphore ordinaire formé ou persistant au bout d'un temps donné sont proportionnels aux volumes de l'espace où la vapeur peut se répandre.*

Le phénomène est donc avant tout un phénomène de tension de vapeur. Pour le suivre de plus près, nous avons dû distinguer celui des deux états allotropiques que l'on prend comme point de départ.

I. *Phosphore ordinaire.* — La transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge est caractérisée par un *dégagement de chaleur.* Elle est donc l'analogue, soit du phénomène de la solidification des liquides, soit des réactions dites *explosives.*

La transformation est très-rapide dès qu'il s'agit de quantités un peu considérables de substance; la quantité de phosphore ordinaire diminue d'une manière parfaitement continue, en tendant vers une limite : plus on approche de la limite, plus la transformation est lente.

Pour des quantités de phosphore ordinaire d'environ 6 grammes pour 1 litre, la production du phosphore rouge progresse avec une telle lenteur, que nous n'avons pas pu expérimentalement en constater la limite.

*Pour dès quantités suffisamment petites, il n'y pas formation de phosphore rouge.* C'est ainsi que, si dans un espace limité, on introduit une quantité de vapeur suffisamment petite, il n'y a pas condensation.

La *vitesse de transformation à un instant donné dépend non-seulement de la tension du phosphore ordinaire persistant, mais encore de la quantité de phosphore rouge déjà formé :* par exemple, avec 30 et 6 grammes de phosphore par litre, elle n'est pas la même aux instants, différents pour ces deux expériences, où il y a dans toutes deux une même quantité $5^{gr},3$ de phosphore ordinaire persistant.

On peut se rendre compte des différences que présente la vitesse de transformation suivant les cas étudiés, en calculant la quantité moyenne de phosphore rouge produit en une heure. On arrive ainsi aux résultats suivants :

*Phosphore rouge formé en une heure.*

| PHOSPHORE ORDINAIRE introduit par litre. | TEMPS. | | |
|---|---|---|---|
| | De 0 à 2 h. | De 2 h. à 8 h. | De 8 h. à 32 h. |
| Pour 5,9 par litre..... | gr 0,075 | | gr 0,015 |
| » 30 » | 12,30 | 0,233 | 0,015 |

II. *Phosphore rouge.* — La transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire a lieu *avec absorption de chaleur*, et cette quantité de chaleur ne laisse pas que d'être considérable. Pour que la transformation se produise, il faut donc que les particules de phosphore rouge absorbent et utilisent la chaleur que la source fait circuler autour d'elles. Si l'on admet que chaque particule agisse pour son compte, on conçoit que pour obtenir en peu de temps une quantité de phosphore ordinaire très-notable, il faille partir d'une masse considérable.

Le phénomène de la transformation du phosphore rouge présente une limite, de la même manière que le phénomène de la volatilisation des liquides, mais il en diffère par deux caractères principaux :

1° La transformation est lente et sa vitesse varie, avec la masse de phosphore rouge employé, entre des limites très-étendues ; pour les petites quantités, la production du phosphore ordinaire n'a lieu qu'avec une lenteur extrême.

Les variations sont d'ailleurs d'autant plus faibles, qu'on est plus près de la limite.

2° Une perturbation spéciale donne aux résultats de l'expérience une complication qui ne se rencontre pas dans le cas du phosphore ordinaire. Lorsqu'on chauffe très-longtemps des quantités un peu grandes de phosphore rouge, la quantité de phosphore ordinaire d'abord formé diminue.

*Cette diminution se produit jusqu'à une certaine limite, sensiblement la même que celle qu'on obtient en prenant le phosphore ordinaire comme point de départ.*

Cet effet singulier provient évidemment de l'existence simultanée des deux actions inverses : l'une accompagne et limite nécessairement l'autre. Mais le maximum d'abord atteint correspondrait à un équilibre définitif, s'il n'était rendu instable par une circonstance spéciale, par un véritable changement d'état des surfaces. Le phosphore ordi-

naire, se condensant entre les particules de phosphore rouge et se changeant lui-même en cet état allotropique, cimente ces particules entre elles. Le phosphore rouge, ainsi aggloméré, se prête moins facilement, tant à l'absorption de la chaleur, qu'à l'émission du phosphore ordinaire. Les circonstances propres à constituer un équilibre mobile ayant changé, la limite du phénomène change également : elle devient à peu près la même que dans le cas où l'on part du phosphore ordinaire, et où le phosphore rouge formé est tout de suite extrêmement compacte.

La perturbation se fait sentir d'autant plus vite, qu'on part de masses plus grandes : elle tient en effet à la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge, et le phosphore ordinaire atteint une tension donnée d'autant plus rapidement qu'on part de masses plus grandes.

La vitesse de transformation, à un instant donné, dépend des effets multiples qui viennent d'être analysés. On peut se rendre compte de ses variations en calculant la quantité moyenne de phosphore ordinaire produite en une heure.

*Phosphore ordinaire formé en une heure.*

| PHOSPHORE ROUGE introduit par litre. | TEMPS. | | |
|---|---|---|---|
| | De 0 à 2 h. | De 2 h. à 8 h. | De 8 h. à 32 h. |
| | gr | gr | gr |
| Pour 1,8 par litre..... | 0,400 | 0,088 | 0,014 |
| » 4,9 » ..... | 0,810 | 0,213 | 0,010 |
| » 16,0 » ..... | 1,835 | 0,155 | —0,025 |
| » 30,0 » ..... | 2,375 | —0,058 | —0,029 |

III. *Essai de séparation des deux transformations inverses.* — Lorsqu'on chauffe dans un espace limité l'un ou l'autre des deux états allotropiques du phosphore, on observe *seulement la résultante*, à chaque instant, des deux transfor-

mations inverses. J'ai cherché à isoler *expérimentalement* l'une de ces actions élémentaires, en absorbant le phosphore ordinaire, au moyen du cuivre, à mesure qu'il se produit.

Cette séparation des deux actions n'a lieu que d'une manière incomplète, car l'absorption du phosphore ordinaire par le cuivre n'est pas instantanée. Cependant, comme première approximation, on peut admettre que *la transformation du phosphore rouge à 440 degrés, si elle n'était pas limitée par l'action inverse, donnerait par gramme et par heure* $0^{gr},3$ *de phosphore ordinaire.*

*Conclusion.* — En définitive, la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore est comparable soit à la dissociation, soit à la vaporisation, mais seulement d'une manière générale. Elle s'en rapproche par l'existence d'une tension limite vers laquelle on tend, quel que soit le point de départ.

Elle s'en distingue par une grande lenteur, très-propre à manifester les lois de la vitesse de transformation, et rappelant le caractère général de la formation des éthers. Le phénomène est d'ailleurs compliqué dans le cas du phosphore rouge par une modification d'état des surfaces, modification due à l'action même qu'on étudie.

Les résultats de l'expérience sont produits généralement par deux actions élémentaires inverses et simultanées, dont on ne mesure que la différence. L'étude exacte et détaillée des actions élémentaires elles-mêmes doit donc se faire à part.

L'importance de toutes ces considérations est assez grande pour que nous cherchions à les préciser en les embrassant dans une même théorie. Les résultats numériques très-variés présentés dans ce Mémoire seront donc coordonnés par des vues d'ensemble d'une application très-générale.

Toutes les expériences qui font l'objet de ce travail ont été exécutées à l'École Polytechnique, dans le laboratoire de M. Fremy.

# SUR LES LOIS DES TENSIONS DE DISSOCIATION DES COMPOSÉS CHIMIQUES;

PAR M. PESLIN,
Ingénieur des Mines.

Les chimistes qui ont étudié les lois suivant lesquelles varie avec la température la tension de dissociation des composés chimiques ont reconnu de grandes analogies entre ces lois et celles des tensions maximum des vapeurs saturées. Mais je ne crois pas qu'ils aient cherché une explication théorique de ces analogies. Cependant les principes de la théorie mécanique de la chaleur me paraissent rendre aisément compte de la corrélation intime qui existe entre ces phénomènes, les uns d'ordre physique, les autres d'ordre chimique.

On sait que le second principe de la théorie mécanique de la chaleur, autrement dit principe de Carnot, a permis d'établir une équation différentielle déterminant la loi des tensions maximum des vapeurs saturées, en fonction de leurs chaleurs latentes de vaporisation. Cette équation est la suivante :

$$E\frac{L}{273+t} = (u' - u)\frac{dp}{dt}.$$

(E = 425 kilogrammètres, équivalent mécanique d'une calorie;
L, chaleur latente de vaporisation à $t^\circ$, rapportée à l'unité de poids du liquide, et exprimée en calories;
$u'$, volume occupé après vaporisation à $t^\circ$, par l'unité de poids du liquide;
$u$, volume occupé avant vaporisation à $t^\circ$, par l'unité de poids du liquide;
$p$, tension maximum de la vapeur saturée à $t^\circ$, exprimée en kilogrammes.)

Cette équation, dite équation de Clapeyron, a été véri-

fiée de la manière la plus complète par les résultats des expériences de M. Regnault sur les chaleurs latentes et les tensions maximum des vapeurs, et son exactitude est aujourd'hui à l'abri de toute contestation.

Or, quand on examine les raisonnements à l'aide desquels a été établie l'équation de Clapeyron, on reconnaît qu'ils peuvent être appliqués avec la même rigueur aux tensions de dissociation qu'aux tensions maximum des vapeurs; il n'y a qu'à remplacer le liquide qui se vaporise par le composé chimique qui se dissocie, et la chaleur latente de vaporisation par la chaleur latente de dissociation.

En effet, prenons comme exemple la dissociation du carbonate de chaux; elle donne pour produits un gaz, l'acide carbonique, et un résidu fixe, la chaux. Le gaz produit à haute température dans le générateur peut être employé à mettre en mouvement une machine à feu, et, pour le condenser, il suffit de transporter dans l'enceinte à basse température la chaux provenant de la dissociation. Il est du reste certain que le phénomène est réversible, et que si, par un moteur extérieur, le mouvement de la machine à feu est renversé, la dissociation se produira dans l'enceinte à basse température, et la recomposition du carbonate de chaux dans l'enceinte à haute température, c'est-à-dire que le transport de la chaleur latente de dissociation se fera dans ce cas de l'enceinte froide à l'enceinte chaude. Nous sommes donc dans les conditions où le principe de Carnot peut être appliqué; il importe peu, au point de vue mécanique, que la chaleur que notre gaz moteur transporte du générateur au condenseur provienne d'une dissociation ou d'un changement d'état physique; si la chute de température du générateur au condenseur reste constante, nous aurons, quels que soient le gaz et l'origine de la chaleur qu'il possède, une fraction constante de cette chaleur transformée en travail mécanique par le fonctionnement de la machine.

Ainsi, conservons les notations indiquées plus haut pour le cas d'une vapeur, et supposons le gaz acide carbonique fonctionnant entre un générateur à la température $t$, et un condenseur à une température plus basse mais très-voisine $t - \varepsilon$. Pour un poids d'acide carbonique dissocié égal à l'unité, le travail mécanique développé dans la machine est $(u' - u)\frac{dp}{dt}\varepsilon$ [1], et la chaleur transportée du générateur au condenseur est L. Il doit y avoir équivalence entre le travail mécanique et une fraction de la chaleur transportée dont l'expression, d'après la théorie mécanique de la chaleur, est

$$\frac{t - (t - \varepsilon)}{273 + t} = \frac{\varepsilon}{273 + t}.$$

Donc, nous aurons l'équation

$$(u' - u)\frac{dp}{dt}\varepsilon = \mathrm{EL}\frac{\varepsilon}{273 + t},$$

et, supprimant le facteur commun $\varepsilon$,

$$\mathrm{E}\frac{\mathrm{L}}{273 + t} = (u' - u)\frac{dp}{dt},$$

ce qui est l'équation de Clapeyron.

Les résultats obtenus par M. Debray dans ses expériences sur les tensions de dissociation du spath d'Islande, peuvent être comparés à la valeur de la chaleur latente de décomposition du même corps déterminée antérieurement, et nous avons ainsi les éléments d'une vérification expérimentale de la formule de Clapeyron appliquée aux phénomènes de la dissociation.

---

[1] $(u' - u)$ est le volume développé par le piston de la machine pendant le passage de cette quantité d'acide carbonique; et $\frac{dp}{dt}\varepsilon$ est la différence des tensions de dissociation de l'acide carbonique dans le générateur à $t°$ *et le condenseur* à $(t - \varepsilon)$, et par suite la différence des pressions exercées *sur les* deux bases du piston.

MM. Favre et Silbermann ont donné le chiffre de $308^{cal},1$ pour valeur de la chaleur absorbée par 1 gramme de spath d'Islande pendant sa décomposition en chaux et acide carbonique; ils n'indiquent pas la température de dissociation à laquelle se rapporte ce chiffre. Des expériences de M. Debray sur les tensions de dissociation P du même corps, je tire les deux résultats suivants :

1° $P_1 = 85^{mm}$, pour la température $T_1 = 860°$;
2° $P_2 = 520^{mm}$, » » $T_2 = 1040°$.

J'admettrai que les expériences de MM. Favre et Silbermann ont été faites à des températures comprises entre 860 et 1040 degrés, et que dans cet intervalle les variations de la chaleur de dissociation du spath d'Islande sont peu importantes.

Dans l'équation de Clapeyron, le facteur $(u' - u)$ peut s'écrire

$$u' - u = \left(1 - \frac{u}{u'}\right) u' = \left(1 - \frac{u}{u'}\right) \frac{(1 + \alpha t)}{\delta_0} \frac{p_0}{p}$$

$\left(\alpha = \frac{1}{273}\right.$, coefficient de dilatation d'un gaz parfait; $\delta_0$ étant la densité du gaz acide carbonique dissocié, ramenée à zéro et à la pression $p_0 = 760^{mm}\Big)$,

et l'équation devient ainsi

$$E \frac{L}{273 + t} = \left(1 - \frac{u}{u'}\right) \frac{(1 + \alpha t)}{\delta_0} \frac{p_0}{p} \frac{dp}{dt};$$

d'où, résolvant par rapport à la tension de dissociation $p$,

$$\frac{dp}{p} = \frac{E}{p_0} \frac{L\delta_0}{\left(1 - \frac{u}{u'}\right)} \frac{\alpha\, dt}{(1 + \alpha t)^2};$$

le facteur $\frac{E}{p_0}$ est constant; le facteur $\frac{L\delta_0}{\left(1-\frac{u}{u'}\right)}$ varie avec la température de dissociation $t$; mais, dans les limites entre lesquelles nous voulons intégrer l'équation, c'est-à-dire de $t = 860$ degrés à $t = 1040$ degrés, nous admettons que L et $\delta_0$ sont peu variables, et la valeur de $\left(1-\frac{u}{u'}\right)$ reste certainement comprise entre 1,000 et 0,998. Nous pouvons donc faire l'intégration en regardant ce facteur comme constant, et écrire

$$\int_{P_1}^{P_2}\frac{dp}{p} = \frac{E}{p_0}\left(\frac{L\delta_0}{1-\frac{u}{u'}}\right)^2_1\int_{T_1}^{T_2}\frac{\alpha\,dt}{(1+\alpha t)^2};$$

d'où l'on tire

$$\log \text{nép}\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{E}{p_0}\left(\frac{L\delta_0}{1-\frac{u}{u'}}\right)^2_1\left(\frac{1}{1+\alpha T_1}-\frac{1}{1+\alpha T_2}\right).$$

L'équation est rigoureuse pourvu que $\left(\frac{L\delta_0}{1-\frac{u}{u'}}\right)^2_1$ soit censé représenter une certaine valeur moyenne de l'expression entre parenthèses, se rapportant à une température comprise entre les températures extrêmes $T_1$ et $T_2$.

Je pourrais substituer directement dans cette équation les valeurs de $P_2$, $T_2$, $P_1$, $T_1$, indiquées précédemment, et celles bien connues de E, $p_0$ et $\delta_0$, et tirer la valeur de L, chaleur latente de dissociation rapportée à l'unité de poids du gaz dissocié. Mais, afin de mieux vérifier la corrélation des phénomènes de dissociation et de vaporisation, et aussi pour n'avoir dans la formule que des rapports de quantités de même espèce, je comparerai la dissociation du spath d'Islande à la vaporisation de l'eau entre les mêmes limites de pression $P_1$ et $P_2$.

Les tables de tensions maximum de la vapeur d'eau de M. Regnault donnent

$$1^\circ \text{ pour } P_1 = 85^{mm} \ldots\ldots\ldots \quad t_1 = 48^\circ,4,$$
$$2^\circ \text{ pour } P_2 = 520^{mm} \ldots\ldots\ldots \quad t_2 = 89^\circ,8.$$

Pour la température moyenne $\frac{t_1 + t_2}{2} = 69^\circ,1$, la formule des chaleurs latentes de vaporisation de l'eau du même physicien donne la valeur $L = 558^{cal},2$.

L'équation de Clapeyron étant applicable au phénomène de la vaporisation de l'eau, nous pouvons écrire

$$\log \text{nép}\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{E}{p_0} \frac{558,2.\Delta_0}{\left(1 - \frac{u}{u'}\right)_1^2} \left(\frac{1}{1+\alpha t_1} - \frac{1}{1+\alpha t_2}\right)$$

($\Delta_0$ étant la densité de la vapeur d'eau, rapportée à zéro et à la pression $p_0 = 760^{mm}$).

Comparant à l'équation relative à l'acide carbonique dissocié, on tire, pour L la valeur (1),

$$L = 558^{cal},2 \frac{\Delta_0}{\delta_0} \frac{\left(\frac{1}{1+\alpha t_1} - \frac{1}{1+\alpha t_2}\right)}{\left(\frac{1}{1+\alpha T_1} - \frac{1}{1+\alpha T_2}\right)},$$

ou encore

$$L = 558^{cal},2 \frac{0,622}{1,529} \frac{(t_2 - t_1)}{(T_2 - T_1)} \frac{(1+\alpha T_1)(1+\alpha T_2)}{(1+\alpha t_1)(1+\alpha t_2)}.$$

Substituant les valeurs de $t_2$, $t_1$, $T_2$, $T_1$, et celle de $\alpha = \frac{1}{273}$, on obtient

$$L = 666^{cal},7;$$

(1) Je supprime, dans cette valeur, les deux facteurs $\left(1 - \frac{u}{u'}\right)_1^2$, dont chacun est égal à 0,999 à moins d'un millième près, et dont le rapport peut être admis égal à l'unité.

L est la chaleur latente de dissociation rapportée à l'unité de poids, soit le gramme, d'acide carbonique; pour la rapporter au gramme de spath d'Islande, il suffit de multiplier la valeur précédente par la proportion en poids d'acide carbonique renfermée dans 1 gramme de carbonate de chaux. Cette proportion est de $0^{gr},440$; donc la chaleur de dissociation de 1 gramme de spath d'Islande doit être

$$0,440 \times 666,7 = 293,3.$$

Ce chiffre diffère de moins de $\frac{1}{20}$ de celui donné par MM. Favre et Silbermann (308,1); et l'accord paraîtra très-satisfaisant, si l'on considère que les deux chiffres peuvent se rapporter à des températures différentes de dissociation.

Je ferai remarquer, en terminant, la variété des phénomènes auxquels l'équation de Clapeyron peut être appliquée. Les raisonnements que nous avons faits en prenant comme exemple le carbonate de chaux peuvent être répétés au sujet d'un composé gazeux, tel que la vapeur d'eau, pour trouver la loi des tensions de dissociation de ses éléments; de même au sujet d'une dissolution, telle que celle du gaz ammoniac dans l'eau, pour trouver la loi de variation du pouvoir dissolvant avec la température; de même au sujet d'un corps avide d'eau, tel que la potasse caustique, pour trouver la loi des tensions maximum de la vapeur d'eau qu'il laisse dans un gaz humide. La seule condition à vérifier est la réversibilité du phénomène; lorsque l'équilibre mobile correspondant à la tension maximum de dissociation est atteint, une variation, soit de la température, soit de la pression, doit, suivant qu'elle est en plus ou en moins, déterminer l'action chimique dans un sens ou dans le sens opposé, c'est-à-dire dans le sens de la dissociation, ou dans celui de la recomposition.

# SUR LE SPECTRE DE LA VAPEUR D'EAU;

PAR M. J. JANSSEN.

Le Mémoire sur le *spectre de la vapeur d'eau* paraîtra à sa place dans ces *Annales*, et il sera accompagné de cartes détaillées qui doivent être encore travaillées. Mais comme le spectre n'a pas encore été publié, je le donne ici tel qu'il a été obtenu dans les premières expériences, en l'accompagnant d'un extrait de la Note qui a paru dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (13 août 1866).

L'étude attentive du spectre solaire m'avait fait attribuer, il y a déjà deux ans, à la vapeur d'eau dissoute de notre atmosphère, une part très-importante, sinon totale, dans la production des raies telluriques du spectre solaire (1).

Il me restait bien peu de doute sur l'action de la vapeur d'eau : cependant il était nécessaire, en raison même de l'importance du résultat, de soumettre ce point de théorie à une vérification directe, en étudiant les modifications qu'un faisceau de lumière de composition bien connue éprouverait par le fait de son passage dans un tube de longueur suffisante ne contenant que de la vapeur d'eau.

Malheureusement cette expérience présentait d'assez grandes difficultés pratiques. Notre atmosphère contient une telle quantité de vapeur aqueuse, que, pour réaliser

(1) *Voir*, à cet égard, la discussion qui s'est élevée entre le P. Secchi et moi (*Comptes rendus* : 13 juillet 1863, 27 juillet 1863, 25 juillet 1864, 30 janvier 1865).

artificiellement les effets qu'elle produit sur la lumière solaire, on était conduit à l'emploi d'appareils de dimensions exagérées et difficilement réalisables.

Un premier essai eut lieu à l'atelier central des phares (1). M. Allard, ingénieur en chef de cet établissement, voulut bien me prêter son concours; mais le tube de 10 mètres que nous montâmes à cet effet n'avait pas assez de longueur pour manifester suffisamment le phénomène.

Enfin, j'ai pu réaliser des conditions plus favorables. Un de mes amis, M. Goschler, directeur des études à l'École centrale d'Architecture, me mit en rapport avec M. le directeur de la Compagnie parisienne du gaz, et M. Arson, ingénieur en chef. Ces messieurs mirent à ma disposition, avec une obligeance dont je les remercie extrêmement, les grandes ressources de ce vaste établissement.

Un tube en fer de 37 mètres a été monté; il est placé dans une caisse en bois de même longueur, contenant de la sciure ligneuse bien sèche, disposition qui empêche toute perte sensible de chaleur. La vapeur est fournie par une locomobile de la force de six chevaux, et la lumière par une rampe de seize becs de gaz disposés suivant l'axe du tube. Cette lumière, qui, comme on sait, donne un spectre bien continu, permet d'apercevoir la production des plus faibles bandes obscures.

Les expériences se poursuivent en ce moment, et je viens seulement faire part à l'Académie des premiers résultats. Ces résultats confirment de la manière la plus complète ce que l'étude du spectre solaire m'a déjà indiqué.

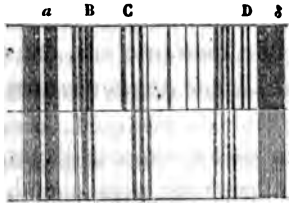
Dans une expérience (3 août 1866) où le tube bien purgé d'air était plein de vapeur à la pression de sept atmosphères, le spectre se présenta avec cinq bandes obscures, dont deux bien marquées, réparties de D à A (Fraunhofer), et rappe-

---

(1) *Comptes rendus*, 30 janvier 1865.

lant le spectre solaire vu dans le même instrument vers le coucher du soleil.

D'après les premières comparaisons faites entre le spectre de la vapeur d'eau et celui de la lumière solaire, le groupe *a* de Fraunhofer, B (en grande partie au moins), le groupe C, deux groupes entre C et D, sont dus à l'action de la vapeur aqueuse de l'atmosphère.




Les conséquences de cette découverte du spectre de la vapeur d'eau n'échapperont sans doute à personne. Nous sommes enfin fixés sur l'origine d'une portion considérable des raies du spectre solaire, et la connaissance de ces raies nous permettra d'étudier au point de vue de l'humidité les couches les plus élevées de notre atmosphère, couches inaccessibles jusqu'ici à nos moyens d'investigation. Mais c'est surtout en astronomie que les résultats seront intéressants à développer. En me fondant sur la connaissance précise de ce spectre de la vapeur d'eau, je compte être bientôt en mesure de prononcer sur la présence de cet élément capital de la vie organique dans les atmosphères des planètes et d'autres astres. Dès aujourd'hui, je puis annoncer que cette vapeur ne fait pas partie de l'atmosphère solaire.

# NOTE SUR LES EXPLOSIONS DES CHAUDIÈRES A VAPEUR;

PAR M. MELSENS,
Membre de l'Académie royale de Belgique.

On attribue souvent les explosions des chaudières à l'état sphéroïdal que l'eau peut prendre dans ces appareils. Tel était l'avis de mon illustre maître, M. Dumas, qui écrivait, il y a plus de quarante ans, dans le premier volume de son *Traité de Chimie appliquée aux arts*, publié en 1828 :

« Il semble que l'eau doit s'évaporer d'autant plus vite que le vase qui la renferme est plus chaud. Cependant l'expérience prouve que si celui-ci est rouge ou rouge-blanc, l'évaporation cesse presque entièrement. Il n'est personne qui n'ait vu des gouttes d'eau, projetées sur une plaque de fer rouge, prendre tout à coup une forme sphérique et rouler sur la plaque pendant un temps bien plus long que celui qui devrait être nécessaire à leur évaporation. »

Après avoir décrit sommairement les expériences de M. Pouillet et avoir signalé particulièrement que l'eau se maintient à l'état liquide, sans s'évaporer rapidement, dans un creuset de platine chauffé au rouge, mais qu'elle entre tout à coup dans une violente ébullition et se transforme tout entière en vapeur, si l'on enlève le creuset du feu, M. Dumas ajoute :

« Ce phénomène est difficile à expliquer..... Quoi qu'il en soit, le fait est incontestable. Il doit mettre en garde contre les dangers que présenterait une chaudière à vapeur portée accidentellement à une température très-élevée, car il pourrait arriver qu'elle cessât de fournir de la vapeur et que pourtant un abaissement de température en déterminât l'explosion. »

Le sujet est toujours à l'étude; mais, bien qu'il reste

encore des doutes sur les causes des explosions, il est certain que l'état sphéroïdal peut y jouer un rôle. On connaît même des cas nombreux dans lesquels la surchauffe a été parfaitement prouvée.

Pour empêcher l'eau de prendre l'état sphéroïdal, M. Boutigny indique dans ses longues, laborieuses et intéressantes études, toute une série de moyens; je m'arrête à la discussion de l'un d'eux, regrettant de n'avoir pas trouvé dans les ouvrages du savant français des expériences directes à ce sujet :

« J'ai remarqué, dès l'origine (1836) de mes recherches sur l'état sphéroïdal des corps, dit-il, que le poli des surfaces exerçait une grande influence sur ce phénomène, et l'idée m'est venue tout naturellement de hérisser de pointes le fond des chaudières. J'ai remarqué aussi que les eaux contenant des sels en dissolution passaient moins facilement à l'état sphéroïdal que celles qui n'en contenaient pas, et l'idée m'est venue tout naturellement encore de faire dissoudre un sel quelconque dans l'eau, et de préférence un sel déliquescent, comme le chlorure de calcium; mais les pointes et les sels n'empêchent pas absolument l'eau de passer à l'état sphéroïdal. »

Dans son ouvrage, M. Boutigny reproduit ces passages, mais il ajoute, page 188, 90$^{mc}$ expérience : « Un cristal de sulfate de soude, placé au milieu d'une petite quantité d'eau à l'état sphéroïdal, s'y dissout facilement. Un morceau de fer ne trouble pas aussi l'état sphéroïdal; il en est de même d'un morceau de glace.

» Mais, lorsque le morceau de fer est assez long pour être en contact, d'une part, avec la capsule, de l'autre, avec l'eau, on la voit bouillir vivement, par suite de la température qui lui est communiquée par le métal. Cette expérience ne montre-t-elle pas l'utilité des pointes que j'ai proposées comme un bon moyen de préserver les chaudières des explosions? »

N'ayant pas trouvé d'expériences directes dans les travaux de M. Boutigny, j'en ai fait, d'après le principe qu'il indique, en employant les appareils suivants :

1° Deux disques, légèrement creusés au centre, de $0^m,140$ de diamètre, ayant une épaisseur de $0^m,003$, et dont l'un est armé de vingt et une pointes ;

2° Deux capsules hémisphériques d'un diamètre de $0^m,120$, l'épaisseur des parois étant de $0^m,005$. L'une d'elles est armée de vingt et une pointes ;

3° Un baquet plat composé de deux compartiments d'environ $0^m,100$ de côté, la paroi ayant $0^m,005$ d'épaisseur; les compartiments sont séparés par une lame de cuivre parfaitement soudée, à la soudure forte, et l'un d'eux est armé de neuf pointes.

Ces appareils sont en cuivre rouge; mais, j'ai fait aussi des expériences avec des marmites de fonte de fer, dans lesquelles on improvisait des pointes, soudées à leur fond, à la soudure des plombiers ou encastrées dans une couche de plomb.

Je pense pouvoir résumer, en quelques mots, les conclusions des nombreuses expériences que j'ai faites et que j'ai montrées à plusieurs savants ou ingénieurs, qui tous ont été frappés de la netteté des résultats :

Les pointes n'empêchent pas, d'une façon absolue, l'état sphéroïdal de naître; mais elles diminuent dans une large proportion sa production dans les appareils composés de disques ou de capsules hémisphériques.

Quand l'état sphéroïdal a été obtenu sur une surface plane et que celle-ci se refroidit, on observe assez souvent, en certains points, un phénomène particulier de vaporisation, qui me paraît constituer un intermédiaire entre l'état sphéroïdal, proprement dit, et l'ébullition au contact. De petits globules se séparent, s'arrêtent et disparaissent en partie en vapeur; si l'on chauffe, on ramène de nouveau

l'état sphéroïdal. Avec les appareils armés de pointes, ce phénomène n'a pas lieu.

Quelle que fût la violence du feu, il m'a été impossible de produire l'état sphéroïdal dans les capsules, les disques ou les bacs carrés, lorsque je remplissais préalablement l'appareil d'eau bouillante ou d'eau froide.

Dans toute circonstance où l'état sphéroïdal se produit avec facilité pour les appareils à fond lisse, il devient impossible, ou très-difficile du moins, de le produire dans les appareils à fond garni de pointes.

Le premier appareil, composé de deux compartiments, l'un garni de pointes et l'autre nu, permet des expériences absolument comparatives, parce que l'on est certain que la température de la masse métallique est la même partout. Une seule expérience suffit pour démontrer la propriété des pointes et leur rôle possible, comme moyen d'éloigner les explosions.

Après avoir chauffé cet appareil, à une température telle que l'eau prenne l'état sphéroïdal, on laisse tomber alternativement dans les deux compartiments la même quantité d'eau; dans le premier, l'eau prend l'état sphéroïdal; dans le second, il l'affecte pour quelques instants dans l'intervalle des pointes, mais à peine celles-ci commencent-elles à se couvrir, que l'ébullition se produit et se régularise.

Les pointes rendent moins facile la production de l'état sphéroïdal; conduisant la chaleur au sein du liquide, elles augmentent la surface de chauffe, les deux tiers des pointes se trouvant en communication avec le foyer; mais leur pose au sein des chaudières présente des difficultés.

J'ai cru pouvoir la réaliser, en remplaçant dans les chaudières les rivets ordinaires, par exemple, par des rivets plongeants dans l'eau, auxquels il est facile de donner diverses formes, cylindres, pyramides, cônes, etc.

Le placement des rivets plongeants ne présente pas plus de difficultés que celui des rivets ordinaires, puisqu'il

s'agit seulement d'un simple changement de forme de l'une des bouterolles.

Cette forme des rivets plongeants rend, toutefois, leur rematttage à l'intérieur, difficile dans les cas de rivure simple, et presque impossible dans les cas de rivure double; mais, on rematte rarement les têtes des rivets à l'intérieur des chaudières; et ce rematttage, qui se pratique surtout pour remédier à une mauvaise construction, porte atteinte à la solidité des tôles.

Enfin, lorsque la construction d'une chaudière exige absolument l'introduction d'une cornière, les rivets plongeants ne peuvent se placer dans les angles de raccordement des tôles que sur l'un des côtés, auquel cas, la moitié seulement des rivets aura la forme plongeante.

## SUR LE TÉTRAPHÉNOL;

PAR M. H. LIMPRICHT (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

L'idée d'envisager l'acide pyromucique $C^5H^4O^3$ comme possédant une constitution analogue à celle de l'acide salicylique $C^7H^6O$ rend probable la formation d'un tétraphénol dans la distillation des pyromucates. On donne ici le nom de *tétraphénol* à un composé, $C^4H^4O$, qui ne renfermerait que 4 atomes de carbone et qui dériverait de l'acide pyromucique par la perte des éléments de l'acide carbonique :

$$\underbrace{C^7H^6O^3}_{\text{Acide salicylique.}} - CO^2 = \underbrace{C^6H^6O}_{\text{Phénol.}}$$

$$\underbrace{C^5H^4O^3}_{\text{Acide pyromucique.}} - CO^2 = \underbrace{C^4H^4O}_{\text{Tétra-phénol.}}$$

(1) *Berichte der Deutschen chemischen* Gesellschaft zu *Berlin*, t. III, p. 90; *1870, n° 2.*

Si l'on chauffe dans de petites cornues du pyromucate de baryum intimement mêlé avec les $\frac{9}{10}$ de son poids de chaux sodée, et qu'on dirige les produits gazeux de la distillation à travers un système de tubes refroidis avec un mélange réfrigérant, il se condense dans ceux-ci un liquide jaunâtre. On le rectifie après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium. On obtient ainsi un liquide incolore, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur particulière, bouillant à 32 degrés, et qui se volatilise si rapidement à la température ordinaire, qu'une goutte, en s'évaporant au bout d'une baguette de verre, se solidifie en partie. Dans un mélange de nitrate d'ammonium et de neige, le tétraphénol laisse déposer quelques cristaux. Au contact des acides, il se transforme à froid en une masse d'un brun noir amorphe (rouge de pyrrol), réaction qui le rapproche du pyrrol et de l'alcool furfurique.

La solution alcoolique de tétraphénol ne précipite ni l'acétate de plomb ni le nitrate d'argent, même après l'addition d'ammoniaque. Elle ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. La potasse ne paraît pas dissoudre le tétraphénol. Le potassium et le sodium sont sans action sur lui à la température ordinaire. Un essai pour régénérer l'acide pyromucique par l'action du potassium sur le tétraphénol au milieu d'une atmosphère d'acide carbonique est demeuré sans résultat.

## TRANSFORMATION DE L'ACIDE FORMIQUE EN ALCOOL MÉTHYLIQUE;

PAR MM. AD. LIEBEN ET A. ROSSI (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

On sait que les aldéhydes possèdent la propriété de fixer 2 atomes d'hydrogène pour se convertir en alcools. Les auteurs ont constaté que la plus simple des aldéhydes, l'aldéhyde formique, possède pareillement cette propriété, et se sont assurés, en outre,

(1) *Annalen der Chem. und Pharmac.*, t. CLVIII, p. 187 (nouv. sér. t. LXXXII); avril 1871.

que cette aldéhyde se forme par la distillation du formiate de chaux. Elle est d'ailleurs peu connue. On sait seulement, par les expériences de M. Hoffmann, qu'elle prend naissance par l'oxydation de l'esprit de bois, qu'elle se convertit par l'action de l'hydrogène sulfuré en un corps $C^3H^6S^3$, et qu'elle peut se transformer par condensation polymérique, en un corps solide $C^3H^6O^3$, identique avec le dioxyméthylène de M. Boutlerow.

Cela dit, voici comment les auteurs ont opéré pour préparer l'aldéhyde formique $CH^2O$.

Du formiate de chaux finement pulvérisé a été soumis à la distillation sèche, par portions de 10 grammes, dans de petites cornues de verre. Les gaz et les vapeurs qui se dégageaient ont été dirigés à travers un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant, et muni à sa partie inférieure d'un tube abducteur. Il s'y est condensé, en petite quantité, un liquide doué d'une odeur à la fois aldéhydique et empyreumatique, limpide et renfermant sans doute une certaine quantité d'eau, liquide au-dessus duquel nageait une couche brunâtre.

Ce liquide a été introduit dans 20 fois son poids d'eau, et, le tout ayant été refroidi à zéro, on a ajouté alternativement de l'amalgame de sodium et de l'acide sulfurique étendu.

La réaction terminée, on a séparé le liquide aqueux qui réduisait toujours le nitrate d'argent, d'une couche oléagineuse, et on en a retiré, par des distillations répétées, avec addition de carbonate de potasse, un liquide spiritueux qui possédait toutes les propriétés de l'esprit de bois. On l'a transformé en iodure $CH^3I$ à l'aide de l'acide iodhydrique fumant, et cet iodure de méthyle a été reconnu pur par l'analyse.

# INSTRUCTION POUVANT SERVIR A L'ÉTABLISSEMENT DES OBSERVATOIRES MÉTÉOROLOGIQUES;

PAR M. V. REGNAULT.

*Archives des sciences physiques de Genève*, t. XL, p. 201.

Jusqu'ici les observations météorologiques ont eu principalement pour objet de fournir des éléments à la cosmographie terrestre. On se proposait de tracer sur la surface du globe les *lignes isothermes*, c'est-à-dire les courbes qui passent par tous les points où la température moyenne de l'année est la même. Cette question a perdu beaucoup de son intérêt depuis que l'on connaît mieux toutes les circonstances qui influent sur cette température moyenne. On notait, à différentes heures de chaque jour, la pression barométrique dans les divers lieux du globe. Les différences entre ces pressions simultanées exercent évidemment la plus grande influence sur la direction et l'intensité des vents, et cette question intéresse la navigation au plus haut degré.

Sous l'influence de ces idées générales, il n'est pas étonnant que les observations météorologiques aient été attribuées dès l'abord aux Observatoires astronomiques, d'autant plus que ces établissements étaient déjà pourvus du personnel nécessaire pour les faire de nuit comme de jour. Mais cette science intéresse aussi le naturaliste et l'agronome, et, à ce point de vue spécial, elle doit être traitée, selon moi, suivant des méthodes et à l'aide d'appareils différents de ceux qui ont été appliqués jusqu'ici dans les Observatoires astronomiques.

A plusieurs reprises, une instruction m'a été demandée en France pour les Observatoires météorologiques qu'on

se proposait d'établir dans les écoles d'agriculture. Cette circonstance m'a forcé à réfléchir beaucoup sur ce sujet, hérissé de difficultés de tous genres. La première difficulté, et c'est la principale, consiste à définir nettement toutes les observations qui intéressent les naturalistes, celles qui sont utiles, ou nécessaires, à la solution des questions qu'ils se posent. Un programme de ce genre ne peut être bien formulé que par les naturalistes eux-mêmes. Il faut ensuite imaginer les appareils, indiquer la disposition qu'il convient de leur donner, afin de décrire les méthodes d'observation et de calcul. Cette seconde partie du programme incombe au physicien expérimentateur ; c'est la seule que j'aie la prétention de traiter, et je me suis imposé la double condition de rendre les appareils rigoureusement comparables, et d'exiger de l'opérateur le travail le moins assujettissant possible.

Mes essais sont encore bien incomplets, et je ne songeais pas à les publier. Je profite aujourd'hui des loisirs que les malheurs de mon pays m'imposent, pour les réunir en une Notice que je demande la permission de présenter à la Société des Sciences de Physique et d'Histoire naturelle de Genève. Je m'estimerai heureux si les savants genevois veulent l'accepter comme un faible témoignage de ma vive reconnaissance pour l'hospitalité cordiale qu'ils ont bien voulu m'accorder.

## *Hauteurs barométriques.*

Le baromètre généralement employé dans les observatoires est le *baromètre à cuvette de Fortin*, qui est toujours préférable aux baromètres à syphon. Mais il est essentiel que l'observateur s'assure de sa parfaite exactitude. Pour cela, on se contente ordinairement de comparer les indications de l'instrument à celles que donne simultanément *un baromètre réputé exact*. S'il y a une différence, on la

fait disparaître en faisant monter ou descendre convenablement la petite tige, dont la pointe inférieure, destinée à affleurer le mercure de la cuvette, représente le zéro de l'échelle divisée. D'autres fois, laissant cette tige en place, on regarde la différence observée comme une erreur constante, dont on corrige toutes les indications de l'instrument.

La première méthode de correction, celle par déplacement du zéro, est toujours employée par le constructeur qui veut livrer un baromètre marchant d'accord avec un baromètre étalon, que l'on considère, à tort ou à raison, comme parfaitement exact.

Cette manière d'opérer est vicieuse; elle suppose *à priori* que l'erreur de l'instrument provient uniquement d'une position fausse du zéro de l'échelle. Mais il est facile au constructeur de donner dès l'origine une position exacte à ce zéro; en tout cas, il peut vérifier, à l'aide du cathétomètre, l'exactitude du zéro sur l'instrument monté.

Un constructeur, habile et loyal, s'arrangera toujours pour que le baromètre soit parfaitement purgé d'air et d'humidité; de sorte que, en déplaçant la pointe pour établir la concordance avec l'étalon, il corrigera à la fois l'inexactitude du zéro et la différence de l'action capillaire entre les deux instruments. Mais si l'instrument est de construction ancienne, s'il a voyagé, on doit craindre qu'il se soit dérangé, soit par l'introduction d'une très-petite quantité d'air ou d'humidité, soit par un déplacement de l'échelle, laquelle, dans nos baromètres, n'est jamais réunie, d'une manière suffisamment invariable, avec son zéro. Il est donc dangereux d'admettre, sans vérification possible, que l'instrument transporté n'a pas subi d'altération, et qu'il suffit de corriger ses indications de l'erreur constante que l'on a reconnue en le comparant à l'étalon, avant son transport.

On s'explique ainsi ce fait fâcheux, que les baromètres

des divers Observatoires sont loin d'être parfaitement d'accord.

Je propose pour les Observatoires un baromètre à cuvette, que chaque expérimentateur peut faire facilement lui-même sur place, qui porte en lui les moyens nécessaires pour constater sa parfaite exactitude; de plus, qui n'exige aucune correction pour la capillarité; enfin, qui revient à meilleur marché que les baromètres ordinaires. C'est le baromètre que j'emploie exclusivement depuis trente ans pour mes recherches de physique, et que j'ai décrit (*Annales de Physique et de Chimie*, 3e série, t. XIV, p. 219, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 130). Je vais décrire avec détail la partie de la construction que le physicien doit faire lui-même, c'est-à-dire l'établissement du tube barométrique.

On choisit un beau tube de verre, de 15 à 16 millimètres de diamètre intérieur, et d'un mètre au moins de long. Ce tube doit être aussi égal que posible et ne montrer ni fils ni grains. On commence par faire passer à travers ce tube un petit tampon de linge neuf, attaché au milieu d'une ficelle, pour enlever les poussières adhérentes aux parois. Cette opération doit être répétée plusieurs fois. Un habile souffleur ferme ensuite l'extrémité *a* (*Pl. I, fig.* 1); il étire le tube en *b* suivant une tubulure *bc* de 5 à 6 centimètres de long, et ayant 4 à 5 millimètres de diamètre intérieur; enfin, il borde à la lampe l'extrémité *d* de la portion *cd* qui reste comme entonnoir.

Le tube ainsi confectionné doit être séché intérieurement en le mettant en communication avec la machine pneumatique et laissant rentrer de l'air sec. Cette dessiccation préalable n'est pas nécessaire, mais elle rend l'ébullition du mercure plus facile et plus rapide.

Le mercure doit avoir été bien purifié. Pour cela, je le chauffe dans une petite marmite en fonte, en le recouvrant *d'une couche* d'acide azotique étendu de trois fois son

volume d'eau, jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses commencent à paraître. Je fais alors tomber presque complétement le feu, et j'abandonne le tout pendant deux heures. Il se forme une pellicule cristalline de sous-azotate d'oxydule de mercure que l'on enlève. On lave le mercure, à plusieurs reprises, avec de l'eau froide et on le laisse quelques heures dans une capsule de porcelaine, au-dessus d'une autre capsule renfermant de l'acide sulfurique concentré et sous une cloche de verre. Il est bon de ne pas conserver ce mercure longtemps à l'air humide, parce qu'il s'oxyde alors sensiblement, surtout si la température est élevée.

Pour introduire le mercure dans le tube, on le fait couler par un entonnoir soufflé en verre, terminé par une pointe ouverte, très-effilée, et que l'on pose sur l'orifice *d* du tube barométrique. Lorsqu'une hauteur de 2 à 3 centimètres de mercure a pénétré dans le tube, on arrête l'arrivée du mercure; on secoue vivement le tube avec le mercure contenu, enfin on fait écouler ce mercure; c'est une dernière précaution prise pour enlever les poussières et surtout les filaments organiques attachés aux parois, qui, en se décomposant pendant l'ébullition du mercure, rendraient la purification plus difficile.

On procède alors à l'emplissage définitif du tube, à l'aide du même petit entonnoir, que l'on maintient toujours à peu près plein, pour que les poussières fines qui gagnent la surface restent dans l'entonnoir et n'arrivent pas dans le tube barométrique. On arrête quand le niveau du mercure s'élève de quelques millimètres dans la tubulure *cd*.

Je fais bouillir le mercure par couches successives de bas en haut; pour cela, je me sers d'un petit fourneau de terre A qui porte une échancrure B, par laquelle on peut faire passer le tube barométrique. Ce fourneau est rempli de charbons bien allumés. On chauffe d'abord l'extrémité *a*

du tube directement sur les charbons, mais en tenant le tube très-incliné et le faisant tourner constamment autour de son axe. L'opérateur maintient le tube serré par sa main gauche, qu'il garantit contre la chaleur par une poignée semblable à celles dont les blanchisseuses se servent pour tenir les fers à repasser, et il donne au tube son mouvement de rotation en tournant la tubulure *cd* à l'aide de sa main droite. Les bulles d'air et de vapeur d'eau s'élèvent en spirale le long des parois du tube. Lorsque l'ébullition du mercure commence dans le bas, on soulève un peu le tube pour qu'elle ne devienne pas trop vive.

On fait alors passer l'extrémité *a* du tube par l'encoche B, et on porte l'ébullition plus haut. Le mercure est assez mauvais conducteur de la chaleur pour que l'ébullition ne s'effectue que sur une zone assez étroite; l'ébullition produit des coups secs qui font monter les bulles successivement. On reconnaît facilement que la partie inférieure, celle qui est au-dessous des charbons, est bien purgée. Il suffit de la regarder attentivement pendant qu'elle est encore chaude et que le tube tourne continuellement; le mercure présente alors une surface miroitante, extrêmement brillante. Si l'on y aperçoit un peu de terne, ou quelques très-petites bulles, il faut remonter le tube et faire bouillir de nouveau.

Lorsqu'une portion notable du tube a passé par l'échancrure B du fourneau, un aide reçoit l'extrémité *a* sur plusieurs doubles de linge ou de peau pour maintenir le tube. Il doit surveiller aussi les zones qui descendent par l'échancrure, et s'assurer qu'elles ne présentent ni trouble, ni petite bulle persistante.

Lorsque l'ébullition approche de la partie rétrécie *bc*, il faut éviter que le mercure, devenu très-chaud dans l'entonnoir *cd*, n'absorbe un peu d'oxygène à l'air, auquel cas il pourrait plus tard crasser les parois du tube barométrique. On évite ce danger en fermant imparfaitement

l'orifice *d* à l'aide du petit tube effilé *ef* qui empêche le renouvellement de l'air.

On laisse le tube refroidir, en le maintenant vertical, et l'on examine avec la plus grande attention si l'on ne voit pas quelque petite bulle, ou un dépoli, en une partie quelconque de la surface miroitante. De plus, on veille à ce que, pendant le refroidissement, le mercure s'élève d'au moins 1 centimètre dans l'entonnoir *cd*; s'il menaçait de descendre plus bas, il faudrait ajouter un peu de mercure chaud.

Avant que le tube ne soit complétement refroidi, on fait un trait en *c* à l'aide d'une lame d'acier bien affilée; puis, tirant dans le sens de la longueur du tube, on détache l'entonnoir *cd*. Le mercure continuant à se refroidir, descend de quelques centimètres au-dessous de la cassure; on en profite pour border les arêtes vives de cette cassure avec le jet d'une flamme de gaz.

On s'apprête alors à retourner le tube barométrique dans sa cuvette à mercure. Pour cela, on le chauffe légèrement jusqu'à ce que le mercure dilaté forme un ménisque convexe au-dessus de l'orifice *cd*; on y applique le doigt et on retourne vivement le tube dans la cuvette. On retire ensuite lentement le doigt pour laisser tomber, sans secousse, l'excédant du mercure. La *fig.* 2 représente le baromètre disposé dans sa cuve.

La cuve ABCD est en fonte de fer; la *fig.* 3 en représente une coupe transversale, suivant la ligne *xy* de la *fig.* 2. Cette cuve est disposée de façon que la surface du mercure y occupe une très-grande étendue, afin que les variations de niveau dans le tube barométrique n'en fassent pas subir de sensibles dans la cuvette.

J'admettrai d'abord que le baromètre doive toujours être observé directement par l'expérimentateur. Dans ce cas, le tube barométrique est fixé invariablement à une planche verticale, sur laquelle est ajustée également la cuvette à

mercure. Sur la face postérieure de la cuvette est fixée, à l'aide de vis, une pièce M portant une vis micrométrique à deux pointes *mo*. On tourne cette vis de façon que la pointe *o* affleure exactement le niveau du mercure dans la cuvette.

On détermine la hauteur du baromètre à l'aide d'un cathétomètre, dont on fait affleurer l'axe de la lunette, successivement, au sommet *nn'* du ménisque de mercure dans le tube barométrique et à la pointe supérieure *m* de la vis micrométrique. Si l'on ajoute à la distance des niveaux *nn'* et *mm'*, observée sur le cathétomètre, la longueur de la vis entre ses deux pointes *m*, *o*, longueur que l'on peut mesurer aussi souvent que l'on veut avec le même cathétomètre en soulevant convenablement la vis, on aura la hauteur barométrique avec une très-grande exactitude.

Il faut maintenant s'assurer que le baromètre est parfaitement exact, qu'il ne renferme ni trace d'air, ni trace d'humidité. Pour cela, à un moment où le baromètre paraît stationnaire, on prend la hauteur barométrique, le tube étant dans la position de la *fig.* 2; puis on fait descendre vivement le tube, de manière à réduire la chambre barométrique à $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{4}$ de la capacité qu'elle présentait dans sa première position, et l'on prend de nouveau au cathétomètre la hauteur barométrique. Si le baromètre a été bien purgé, les deux hauteurs seront parfaitement égales. Il est clair que cette vérification peut être répétée aussi souvent que l'on veut.

Notre baromètre n'a pas besoin de subir une correction pour la capillarité, parce que la dépression capillaire du mercure dans un tube de 15 à 16 millimètres de section est négligeable.

Pour faire la correction convenable pour la température, je fixe sur la planche, immédiatement à côté du tube barométrique, un gros thermomètre à mercure dont le réser-

voir est formé par un bout de tube en verre de même section que le tube barométrique.

Le baromètre, tel que je viens de le décrire, est celui que j'emploie pour mes expériences de physique. Mais, dans un observatoire météorologique, il faut que ses observations soient enregistrées automatiquement, sans que la présence de l'observateur soit nécessaire. Je lui fais subir alors les modifications suivantes.

Le tube barométrique est toujours fixé, par rapport à la cuve, dans la position que montre la *fig.* 2; mais il est enveloppé par une tubulure cylindrique *khk'*, adaptée à une règle en laiton *ki*, terminée par une pointe *i* qu'on fait affleurer à la surface du mercure de la cuve. Cet ajustage peut être fixé invariablement au tube barométrique, la pointe *i* se trouvant à une hauteur convenable; on verse alors dans la cuve la quantité de mercure nécessaire pour affleurer la pointe *i* qui sera le zéro de notre échelle. Mais il est préférable que la règle *hki* soit mobile, qu'elle glisse dans une coulisse verticale, parce que cela permet, sans déranger le tube, de faire varier la capacité de la chambre barométrique, par conséquent de reconnaître, aussi souvent que l'on veut, la parfaite exactitude du baromètre.

La tubulure *hk* est percée suivant deux fenêtres longitudinales opposées *fg*, à l'aide desquelles on voit la partie supérieure du ménisque mercuriel. La petite ligne supérieure *f* de la fenêtre antérieure est perpendiculaire à la direction de la règle *ki*, et l'on a déterminé, une fois pour toutes (chez le constructeur), à l'aide du cathétomètre la distance de la pointe *i* à la ligne horizontale *ff'*. Je supposerai que cette distance soit exactement de 800 millimètres.

Pour avoir la hauteur barométrique à un moment quelconque, il suffit de mesurer exactement la distance du sommet du ménisque *nn'* à la ligne *ff'*, et de retrancher cette distance de 800 millimètres. Cette distance sera déterminée par les procédés connus si l'observateur veut faire

lui-même ses observations ; mais je ne veux m'occuper que du cas, le seul pratique à mon avis, où les observations sont relevées d'une manière continue par l'appareil lui-même.

Pendant le jour, un miroir placé à l'extérieur, projettera la lumière du ciel en un faisceau horizontal, à travers la fenêtre *fg*. Une chambre noire photographique reçoit ce faisceau sur son objectif, et donne une image très-nette de la fenêtre *fg* sur le verre dépoli.

Cette chambre noire consiste en un simple tube métallique terminé d'un côté par l'objectif, de l'autre côté par un appendice dans lequel on ajuste soit la glace dépolie, soit une glace préparée au collodion sec, après action du tannin. Cette chambre noire est fixée, une fois pour toutes, afin que les glaces reçoivent, dans la position invariable qui leur est assignée, l'image la plus nette de la ligne *ff'* et du ménisque mercuriel. La grandeur de l'image dépendra de la longueur focale de l'objectif, et de la distance de l'objectif à la fente *fg*. On peut choisir l'objectif de façon que la grandeur de l'image soit précisément égale à celle de l'objet. Dans ce cas, il suffira de mesurer avec une règle divisée en millimètres, la distance du ménisque à *f* sur l'image photographique. On peut très-bien adopter une disposition de ce genre si la photographie ne se fait qu'avec la lumière du jour ; mais si l'on veut opérer aussi la nuit, et n'employer qu'une lampe à huile ordinaire dont l'action photogénique est toujours assez faible, il est préférable de choisir un objectif d'un foyer plus court, et de le placer de façon à donner une image seulement moitié de la grandeur de l'objet.

La glace préparée est maintenue dans une coulisse suivant laquelle elle glisse horizontalement, poussée par un mouvement d'horlogerie ; ses diverses parties viennent ainsi recevoir, successivement, l'impression de la portion *lumineuse* de la fenêtre *fn*.

Au bout de vingt-quatre heures, on retire la glace, en la maintenant toujours dans l'obscurité; puis on développe l'image. On aura ainsi sur la glace une surface noire $nff'n'$ (*fig.* 4), dans laquelle la droite $ff'$ représente la ligne tracée par le haut de la fenêtre, et la ligne sinueuse $nn'$ a été tracée par le sommet du ménisque mercuriel. Si l'on veut avoir la hauteur du baromètre à une heure déterminée de la journée qui correspond, je suppose, à l'abscisse $fx$, il suffit de mesurer la longueur $xy$ de l'ordonnée, de la transformer en millimètres, et de retrancher le nombre de ces millimètres de 800. Il sera généralement plus simple de prendre un positif sur papier que l'on peut conserver; la glace peut alors servir pour de nouvelles opérations.

En employant des glaces de dimensions un peu grandes, par exemple celle de 21 centimètres sur 27 centimètres, la même glace peut servir pour inscrire les observations d'une semaine entière. Il suffit pour cela que, après chaque vingt-quatre heures, le châssis qui porte la glace descende d'une hauteur plus grande que celle que les ordonnées $xy$ peuvent atteindre dans la contrée où l'on opère, de sorte que, le jour suivant, une seconde image analogue à la *fig.* 4, se formera au-dessus de la première. A la fin de la semaine, on développe la glace, et l'on prend un positif sur papier qui contient alors les observations d'une semaine entière.

L'enregistrement photographique se fait plus difficilement pendant la nuit. Je procède de la manière suivante. Une lampe S (*fig.* 5), à gaz ou à huile, la plus brillante possible, est placée à une certaine distance du baromètre. Ses rayons sont ramenés à peu près au parallélisme par le collimateur O et viennent tomber sur le prisme rectangle, isoscèle ABC, qui les envoie par la double fenêtre $fg$ du baromètre (*fig.* 2), vers l'objectif de la chambre noire. La lumière qui traverse ainsi entre $f$ et le sommet du ménisque est suffisamment photogénique pour marquer sur la glace,

pourvu que la translation de cette dernière ne soit pas trop rapide.

Rien n'est plus facile que d'avoir la valeur du millimètre sur les épreuves photographiques. Il suffit pour cela de fixer sur la règle $kk'$ de la *fig.* 2, entre $f'$ et $k'$, une échelle en millimètres, tracée en noir sur ivoire, de l'éclairer par la lumière du jour et d'en prendre l'épreuve photographique avec la chambre noire, à laquelle on a donné sa disposition définitive et invariable. A l'aide de cette donnée, il est facile de construire un appareil micrométrique avec lequel on relèvera rapidement les valeurs en millimètres des ordonnées $xy$ de la *fig.* 4.

### *Températures.*

Dans les observatoires astronomiques, on se contente généralement d'inscrire, à des heures déterminées du jour et de la nuit, les indications données par un thermomètre à mercure, placé au nord, à l'ombre, et plus ou moins abrité. Il est évident que ces indications ne suffisent pas pour les études botaniques et agronomiques. Si l'on veut reconnaître l'influence que la température exerce sur le développement d'une plante, il faut noter cette température dans toutes les régions où se trouvent les organes essentiels de la plante, savoir dans la couche de terre où se trouve le chevelu de ses racines, dans la zone atmosphériques où passent successivement la fleur, le fruit, etc., etc. En un mot, il faut observer *simultanément* plusieurs thermomètres dont les températures seront souvent très-différentes, puisque quelques-uns recevront la radiation directe du soleil.

Les observations de ce genre seraient bien pénibles et rebuteraient l'expérimentateur le plus zélé, si les instruments devaient être observés aux endroits où ils fonctionnent. J'ai cru qu'il était nécessaire d'imaginer un genre de

thermomètres, dont les réservoirs seraient placés dans les endroits plus ou moins éloignés dont on a intérêt de connaître la température, tandis que leurs échelles seraient réunies dans un cabinet spécial, où l'on relèverait leurs indications par des procédés photographiques.

Il est difficile de remplir toutes ces conditions d'une façon pratique; je vais décrire les appareils que j'ai imaginés pour cet objet.

### *Thermomètre à air.*

Le thermomètre à air que je propose consiste en un tube cylindrique en argent *ab* (*fig.* 6), fermé en *a*, et portant une petite tubulure *bc*. Dans cette tubulure on soude, à la soudure d'argent, un *fil capillaire d'argent* (1), auquel on

(1) Je donne le nom de *fil capillaire d'argent* à un tube d'argent à section ouverte capillaire. Pour exécuter un fil de ce genre, on coule de l'argent fin dans une lingotière en fer qui lui donne la forme d'un tube cylindrique creux, de 10 à 12 millimètres de diamètre extérieur et de 2 à 3 millimètres de vide intérieur. On étire ce tube en longueur sur un fil d'acier bien poli, qui lui conserve à peu près sa section intérieure primitive en la rendant bien égale. Puis, lorsqu'il a pris une certaine longueur, on étire le tube seul à la filière comme un fil plein, en le recuisant fréquemment pour conserver au métal sa grande malléabilité. On parvient ainsi à rétrécir le calibre intérieur autant qu'on veut. Pour le cas actuel, il est bon de conserver au fil un diamètre extérieur de 1 millimètre; son calibre intérieur étant alors de $\frac{1}{4}$ de millimètre environ.

On fait couramment à Paris, sur mes indications, des longueurs de fil capillaire en argent, sans défaut, de 10 à 20 mètres; ils sont d'une flexibilité parfaite quand ils ont été recuits. Si l'on veut leur donner une longueur encore plus grande, on peut en réunir plusieurs, bout à bout. Pour opérer cette jonction, je fais faire une petite tubulure d'argent de 1 centimètre environ de long, dans laquelle les deux fils capillaires entrent à frottement. J'introduis les deux bouts de façon à les amener au contact, chacun occupant à peu près la moitié de la tubulure; enfin je fais faire une bonne soudure à l'argent recouvrant la tubulure. On conçoit que, par ce procédé, on peut avoir une aussi grande longueur que l'on veut. Il est évident que l'on doit essayer préalablement chaque longueur de fil avant de l'employer. Cela est très-simple : on engage l'une des extrémités ouvertes dans un petit tube de

donne une longueur suffisante pour qu'il puisse s'étendre depuis la place que l'on doit donner au réservoir jusqu'au cabinet d'observation. L'extrémité libre de ce fil est soudée dans une petite tubulure d'argent *de*, par laquelle le réservoir du thermomètre à air communiquera avec le manomètre indiquant la pression de l'air intérieur.

Le manomètre, placé dans le cabinet d'observation, se compose d'un premier tube de verre *ef*, terminé par une tubulure plus étroite, qui est mastiquée à l'intérieur de la tubulure en argent *de* terminant le tube capillaire. Le tube *ef* est mastiqué dans une pièce en fer, munie d'un robinet R à trois voies, et qui porte une seconde tubulure dans laquelle on a mastiqué un second tube de verre *hg*, ouvert aux deux bouts. Ces tubes ont le même diamètre intérieur, qui est d'environ 8 millimètres.

Pour monter le thermomètre, on commence par bien sécher l'air dans le réservoir *ab* et dans le tube capillaire qui le termine. A cet effet on met le tube capillaire, par

---

verre fermé où on la mastique; on mastique l'autre extrémité ouverte dans un tube communiquant avec une pompe foulante, à l'aide de laquelle on comprime l'air à l'intérieur. Le tube capillaire, tourné en spirale, étant plongé dans une cuve pleine d'eau, s'il y avait la moindre fissure, on le reconnaîtrait au dégagement des bulles d'air. J'ai rencontré bien rarement ces défauts dans les tubes d'argent que j'ai employés.

Depuis grand nombre d'années je fais un fréquent usage de ces fils capillaires d'argent, même dans des expériences où la pression s'élève à 20 atmosphères et au delà; je puis assurer leurs bons services et leur très-longue durée.

On peut voir (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 537 et suivantes) que des tubes capillaires de platine, de plus grande section, ont résisté à des pressions de plus de 80 atmosphères, pendant plusieurs jours, sans montrer la moindre fuite. Il est difficile cependant de donner aux fils de platine une longueur de plus de 2 à 3 mètres.

J'ai fait étirer des tubes capillaires du même genre en cuivre rouge, et j'en ai obtenu de très-grande longueur; mais ces tubes présentent fréquemment des fissures longitudinales, même quand on les fait avec le cuivre le plus pur, le plus doux. Quelquefois ces fissures ne se montrent pas au *premier essai, mais* elles se manifestent après quelques jours de service.

sa tubulure *de*, en communication avec une petite pompe à l'aide de laquelle on en aspire l'air, que l'on fait rentrer ensuite en le faisant passer préalablement par un tube rempli de fragments de pierre ponce, imbibés d'acide sulfurique concentré. Ces opérations doivent être répétées un grand nombre de fois pour obtenir une dessiccation complète. A l'aide du même procédé on dessèche l'air du manomètre *efgh*, que l'on remplit ensuite de mercure jusqu'à un repère $\alpha$ marqué sur le tube *ef*, le mercure restant au même niveau dans le second tube *hf* qui communique avec l'atmosphère. On mastique ensuite, à la résine, la tubulure *de*, afin d'obtenir la communication hermétique du réservoir *ab* avec son manomètre.

Voyons maintenant comment on peut faire fonctionner cet appareil. Je supposerai d'abord qu'il ne doive pas fonctionner automatiquement, et que l'observateur soit obligé de relever lui-même ses indications, en prenant avec le cathétomètre, ou à l'aide de divisions métriques tracées sur les deux tubes, la différence de niveau, $\alpha\beta$, du mercure dans les deux tubes du manomètre.

Une première expérience lui fixera le zéro du thermomètre à air. Pour cela, il enveloppera de glace fondante le réservoir *ab*, ainsi que son fil capillaire, qu'il aura tourné en rouleau pour plus de facilité. Il amènera le niveau du mercure dans le tube *ef* exactement au niveau $\alpha$, et il mesurera au cathétomètre la différence de niveau $\alpha\beta$, qui, à cette basse température, sera inverse de celle que présente la figure. Soient :

V la capacité, en centimètres cubes, du réservoir *ab*, y compris celle, très-petite, du tube capillaire jusqu'à la jonction *de*;

$v$ l'espace, en centimètres cubes, occupé par l'air dans le tube *ef* jusqu'au repère $\alpha$;

$t$ la température de la pièce où se trouve le manomètre;

H la hauteur du baromètre réduite à zéro;

$h$ la différence de hauteur du mercure, réduite à zéro, dans les deux branches du manomètre;

$\alpha$ le coefficient de dilatation de l'air égal à 0,003665, tel qu'on le déduit du changement de force élastique, le volume du gaz restant constant;

$k$ le coefficient de dilatation cubique du métal formant le réservoir $ab$; enfin

$d$ le poids du centimètre cube d'air sec, à zéro et sous la pression de 760 millimètres.

Le poids de l'air qui remplit l'appareil, calculé avec les éléments de cette expérience, est représenté par

$$d\left(\mathrm{V}+v\,\frac{1}{1+\alpha t}\right)\frac{\mathrm{H}+h}{760}.$$

La glace étant ôtée, on remet le réservoir $ab$ dans sa position définitive, en déroulant le fil capillaire.

Lorsqu'on voudra déterminer la température $x$ à laquelle se trouve le réservoir $ab$ à un moment quelconque, on ramènera le mercure au même repère $\alpha$ du manomètre, en versant du mercure par le tube $hg$, ou le faisant couler par le robinet R; puis on déterminera la différence de hauteur $h'$ des deux colonnes du manomètre, et la température $t'$ du cabinet. Soit de plus H' la hauteur actuelle du baromètre.

Le poids de l'air remplissant l'appareil, exprimé à l'aide de ces éléments, sera

$$d\left(\mathrm{V}\,\frac{1+kx}{1+\alpha x}+v\,\frac{1}{1+\alpha t'}\right)\frac{\mathrm{H}'+h'}{760},$$

ou, parce que $k$ est très-petit,

$$d\left[\mathrm{V}\,\frac{1}{1+(\alpha-k)x}+v\,\frac{1}{1+\alpha t'}\right]\frac{\mathrm{H}'+h'}{760}.$$

Ces deux poids doivent être égaux, on a donc

$$d\left[V\frac{1}{1+(\alpha-k)x}+v\frac{1}{1+\alpha t'}\right]\frac{H'+h'}{760}=d\left(V+v\frac{1}{1+\alpha t}\right)\frac{H+h}{760},$$

et, simplifiant,

$$\left[\frac{1}{1+(\alpha-k)x}+\frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t'}\right](H'+h')=\left(1+\frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t}\right)(H+h).$$

Je pose

$$\left(1+\frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t}\right)(H+h)=A,$$

A étant une quantité constante, calculée une fois pour toutes sur la première expérience faite dans la glace fondante.

On déduit de là

$$1+(\alpha-k)x=\frac{1}{\dfrac{A}{H'-h'}-\dfrac{v}{V}(1+\alpha t')}.$$

La valeur du second membre est donnée par un calcul très-court, et l'on en déduit très-simplement la valeur de $x$.

Le rapport $\frac{v}{V}$ est très-petit; on peut d'ailleurs le diminuer autant qu'on veut, car on peut augmenter sans inconvénient la capacité V du réservoir *ab*. Pour abréger les calculs, on fera une table des valeurs $\frac{v}{V}(1+\alpha t')$ pour toutes les températures $t''$, de degré en degré, qui pourront avoir lieu dans le cabinet d'observation.

Voyons maintenant comment on peut faire fonctionner cet appareil automatiquement, les éléments étant enregistrés par les procédés photographiques.

Je ne puis plus alors ramener le mercure au même repère $\alpha$ pour chaque expérience, afin de rendre le volume $v$ constant; je suis obligé de laisser ce volume varier

avec les changements de température et de pression. Mais il faudra choisir entre deux conditions également réalisables :

1° Si l'on veut que le changement de volume du gaz soit toujours très-petit et que l'effet principal consiste dans le changement de force élastique, on donnera aux tubes du manomètre une faible section (4 ou 5 millimètres), et une grande capacité au réservoir.

2° Si l'on donne, au contraire, une moindre capacité au réservoir et une plus grande section aux tubes du manomètre, la dilatation du gaz prendra une plus grande influence, et les hauteurs $h'$ seront beaucoup moindres.

La dernière disposition est plus favorable pour l'enregistrement photographique, parce que les images auront moins de hauteur, et de plus que l'on pourra graver, sur les tubes du manomètre, des divisions métriques qui marqueront photographiquement sur l'image.

Dans les deux cas, la quantité de mercure introduite primitivement dans le manomètre doit être telle que, lorsque le réservoir du thermomètre est exposé à la plus basse température qui puisse régner dans la contrée, le mercure ne s'élève jamais au-dessus du repère $\alpha$ du tube $ef$.

Il est utile de remarquer que la quantité de mercure introduite dans le manomètre n'a pas besoin de rester la même; on peut la varier à volonté en manœuvrant le robinet R, pourvu que le poids du gaz reste absolument invariable. On peut donc, suivant les saisons, augmenter ou diminuer la quantité de mercure du manomètre, et maintenir les images à enregistrer entre des limites peu étendues.

L'appareil photographique est disposé ainsi que je l'ai dit pour le baromètre. On projette sur une glace dépolie, placée en arrière du manomètre, la lumière d'une forte lampe réfléchie perpendiculairement au plan des tubes du manomètre par un prisme rectangle isoscèle. On reçoit la la lumière sur l'objectif de la chambre noire, qui produit

sur la glace sensibilisée une image très-nette des deux ménisques, ainsi que l'image du point de repère $\alpha$. On ne donne plus ici à la glace sensibilisée un mouvement de transport continu et régulier, comme on le faisait pour le baromètre, afin d'obtenir une courbe continue se rapportant à tous les instants des vingt-quatre heures. On inscrira seulement les températures d'heure en heure. A cet effet, un mouvement d'horlogerie, semblable à celui qui fait marcher la sonnerie d'une horloge ordinaire, soulèvera un écran bouchant l'objectif, et le laissera soulevé le nombre de minutes nécessaire pour que la glace soit suffisamment impressionnée. Après quoi le même mécanisme baissera l'écran, et donnera en même temps à la glace le mouvement de translation nécessaire pour que l'image suivante ne vienne pas se superposer, ou empiéter sur celle qui vient de se produire. On relèvera sur l'image développée la hauteur $h$ du manomètre, ainsi que la distance du ménisque mercuriel du tube $fe$ au repère $\alpha$, d'où l'on peut déduire le volume $v$.

Les quantités $h$ et $v$ seront relevées facilement si l'on a gravé sur les tubes du manomètre des échelles en millimètres, dont les traits sont rendus opaques à la lumière.

L'échelle sur le tube $ef$ aura son zéro au point que l'on choisira pour le repère $\alpha$; ses divisions descendront vers $f$.

L'échelle sur le tube $gh$ sera au contraire montante; son zéro sera vers le bas du tube.

La lumière transmise marquera sur la glace de l'appareil photographique la portion de chacune des échelles qui dépasse le ménisque mercuriel; on en déduira la hauteur en millimètres du mercure soulevé. Il suffit pour cela de connaître la division de l'échelle $gh$ qui correspond au zéro de l'échelle $ef$. Or rien n'est plus facile que de déterminer cette correspondance sur l'appareil lui-même, ou, ce qui est encore plus simple, sur les images photographiques.

Pour avoir le volume $v$ que l'air occupe dans le tube *ef*, il suffit de noter la division à laquelle correspond chaque fois le ménisque mercuriel. Avant de monter l'appareil, on doit déterminer exactement par des expériences préliminaires la capacité depuis l'extrémité *d* de la petite tubulure jusqu'au repère $\alpha$, c'est-à-dire jusqu'au zéro de l'échelle, puis les capacités successivement croissantes, depuis cette extrémité *d* jusqu'à un certain nombre de divisions de cette échelle, à peu près équidistantes.

Pour cela, lorsque le baromètre n'est pas encore réuni au tube capillaire, on remplit le tube *ef* complétement de mercure, et on tourne le robinet à trois voies R, de façon à ne faire écouler que le mercure du tube *ef*, la communication n'existant plus avec le second tube *gh*. On recueille, dans des petits flacons séparés, le mercure qui s'écoule ainsi jusqu'au zéro de l'échelle, puis successivement jusqu'à ce que le ménisque affleure à chacune des divisions choisies. On pèse ces quantités de mercure, et l'on a ainsi tous les éléments nécessaires pour calculer, par interpolation, une table qui donnera le volume occupé par l'air dans le tube *ef* lorsque le ménisque mercuriel affleure à l'une quelconque des divisions de l'échelle.

L'équation qui donnera la température $x$ d'après les données d'une expérience sera toujours

$$(1) \qquad 1 + (\alpha - k)x = \frac{1}{\dfrac{A}{H' - h'} - \dfrac{v'}{V}(1 + \alpha t')}.$$

Dans les conditions que je viens d'indiquer, chaque thermomètre doit avoir un appareil photographique spécial, mais une seule lampe suffit à l'éclairage de tous, en disposant convenablement les prismes réflecteurs.

Je ne me dissimule pas que la plupart des observateurs trouveront cette disposition bien compliquée, qu'ils seront effrayés de l'emploi du thermomètre à air que l'on consi-

dère généralement comme un instrument fragile, exposé à des dérangements fréquents. On évitera les dangers d'altération en défendant les fils capillaires de toute approche dans le champ d'expérience. Je puis dire que j'ai utilisé souvent des thermomètres à air de ce genre, et ils étaient encore en parfait état après six mois ds service.

### *Thermomètre à liquide.*

Je vais maintenant décrire un thermomètre à alcool, d'une construction simple et qui satisfait à toutes les conditions que j'ai voulu imposer au thermomètre à air.

Il se compose d'un réservoir cylindrique *ab* en argent (*fig.* 7), auquel est soudé un fil capillaire d'argent *acde* ayant la longueur nécessaire pour aller depuis le lieu où devra se trouver le réservoir *ab* jusqu'au cabinet d'observation où l'on disposera le tube mesureur *fg*.

Ce tube mesureur en verre *fg* est choisi aussi cylindrique que possible; sa section est telle que le degré centigrade occupe une longueur de 2 millimètres environ; cette section dépend d'ailleurs de la capacité qu'on a donnée au réservoir *ab*. La difficulté consiste à faire communiquer, bien hermétiquement, le tube mesureur et le fil capillaire. La *fig.* 8 représente la disposition que j'ai imaginée pour cela et qui a parfaitement réussi. Le fil capillaire *dei* est soudé dans une tubulure en laiton *abc*, dans laquelle le tube de verre T entre presque à frottement; l'extrémité *i* du fil capillaire surmonte la tubulure de 1 centimètre environ. On verse dans cette tubulure une petite quantité d'une dissolution chaude, au maximum de concentration, de gomme arabique dans l'eau. Enfin on recouvre la tubulure extérieurement avec du mastic à la résine pour donner plus de stabilité au tube de verre.

Par le refroidissement, la gomme arabique se coagule, elle adhère fortement au tube de verre et à la tubulure

métallique. On verse dans le tube un peu d'alcool absolu, qu'on laisse séjourner pendant vingt-quatre heures, et qui augmente encore la solidité de la gomme, en lui enlevant son eau : on fait ensuite écouler cet alcool.

Avant d'appliquer le tube jaugeur sur la tubulure *g* (*fig. 7*), on a eu soin de remplir le réservoir *ab* d'alcool absolu, coloré en rouge pour rendre la colonne alcoolique dans le tube jaugeur aussi absorbante que possible pour les rayons photogéniques. Lorsque l'appareil est complétement monté, on ajoute de l'alcool coloré, que l'on verse par l'extrémité encore ouverte *f*; on dilate l'alcool du réservoir *ab* par la chaleur pour expulser les bulles d'air du tube capillaire, enfin on laisse dans l'appareil une quantité d'alcool telle que son niveau s'arrête à peu près au milieu du tube mesureur *fg* quand le réservoir *ab* est dans la glace fondante. On ferme à la lampe la pointe *f* de l'ampoule qui termine le tube mesureur, après avoir chauffé le réservoir assez pour que le liquide commence à s'élever dans l'ampoule. On prend cette précaution pour éviter les grands changements de pression dans le thermomètre.

Le thermomètre ainsi construit ne doit être considéré que comme un thermoscope, dont on doit faire la graduation par rapport à un thermomètre à mercure étalon. Le tube *fg* est simplement divisé en millimètres. Le réservoir *ab*, ainsi que son fil capillaire tourné en rouleau, est placé dans une cuve pleine d'eau à côté du thermomètre à mercure étalon. On porte cette eau, successivement, aux températures + 5 degrés, + 10 degrés, + 15 degré, etc., et l'on note la division en millimètres à laquelle le niveau de la colonne alcoolique s'arrête dans le tube *fg*. On fait la même comparaison dans la glace fondante et même dans un mélange réfrigérant pour les basses températures. A l'aide de ces éléments, on construit une courbe graphique, *dont les abscisses* sont les divisions en millimètres du ther-

momètre à alcool, et les ordonnées sont les températures du thermomètre à mercure. Il suffira donc de lire, sur l'échelle métrique du tube, le nombre de divisions auquel correspond le niveau du liquide, et de chercher la température qui y correspond sur la courbe, ou sur une table qu'on en aura déduite.

Je viens de décrire le mode de construction de l'un de mes thermomètres à alcool ; mais je suppose que l'on en construira plusieurs qui devront être observés simultanément. Leurs réservoirs seront disposés dans des places très-différentes, mais leurs tubes jaugeurs seront réunis dans le cabinet d'observation, sur un même plan vertical, et on pourra les rapprocher autant qu'on le voudra. Comme les tubes jaugeurs ne portent qu'une échelle en millimètres, dont le zéro est placé dans le haut, là où le niveau de l'alcool coloré ne s'élèvera jamais pour les plus hautes températures qu'atteindront les réservoirs, il est facile de faire affleurer les zéros de toutes les échelles à l'arête inférieure d'une règle métallique, et de maintenir tous les tubes rectilignes et verticaux. Si, dans ces conditions, on réfléchit à l'aide d'un prisme, ou même d'un miroir, la lumière d'une lampe perpendiculairement au plan des tubes de manière à les traverser ; qu'on place en avant, et à une distance convenablement choisie, une chambre photographique qui donnera, sur une plaque de verre sensibilisée, une image nette de l'ensemble des tubes à un moment déterminé, on aura tout ce qu'il faut pour relever les températures marquées simultanément par les divers thermomètres.

Les échelles métriques gravées sur les tiges peuvent être telles qu'elles se dessinent nettement sur la plaque sensible ; on pourra alors noter chaque ménisque sur son échelle spéciale. C'est la disposition la plus convenable. Mais on peut aussi intercaler entre les tiges une règle en verre portant seule la division métrique, laquelle servira

pour toutes les tiges. Cette dernière disposition sera plus facile à exécuter.

Il y aura avantage à ne produire l'image qu'au demi ou au quart de la grandeur naturelle, parce qu'alors l'image sera plus nette et qu'elle exigera moins de temps de pose. On aura toujours une précision suffisante en relevant la position des ménisques sur la plaque à l'aide d'une petite lunette micrométrique.

Le système des thermomètres, tel que je viens de le décrire, peut servir à résoudre plusieurs questions qui n'ont pas été traitées jusqu'ici. Les réservoirs de ces thermomètres sont en argent, on peut leur donner un poli aussi grand qu'on veut, enfin on peut les recouvrir de diverses enveloppes qui modifieront le pouvoir absorbant pour la chaleur.

1° Supposons que ces réservoirs, à des degrés différents de poli, soient disposés en plein soleil, les uns à côté des autres, et que l'on note les degrés de température qu'ils marquent simultanément sous diverses radiations solaires. On connaîtra ainsi l'influence qu'un poli plus ou moins parfait de la surface d'argent exerce sur la température.

2° L'un de ces réservoirs conservant sa surface d'argent poli, on recouvre la surface des autres de noir de fumée, de papier, de drap, etc., etc., et l'on note les températures qu'ils marquent simultanément sous la même radiation solaire. On répète ces expériences avec des radiations solaires, différentes par leur déclinaison et par le plus ou moins de pureté de l'atmosphère.

3° Enfin, on entoure l'un des réservoirs avec les feuilles des plantes au milieu desquelles on veut le placer pour des observations spéciales, et l'on cherche s'il n'est pas possible de recouvrir un autre réservoir de linge, de papier, etc., etc., de manière qu'il marque sensiblement la même température que le réservoir enveloppé par les *feuilles vivantes* des plantes. Il est clair que si l'on trouve

une enveloppe qui produise cet effet, on pourra se servir d'un réservoir, ainsi enveloppé, pour marquer la température que la plante acquiert au soleil. Si l'on ne parvient pas à réaliser une équivalence parfaite, on choisira l'enveloppe qui s'en approche le plus, et on cherchera par l'expérience même si l'on ne peut pas ramener l'identité par une correction.

4° Jusqu'à présent il est difficile de définir, et par suite de mesurer, la température qu'il convient d'inscrire quand on veut étudier l'influence de la chaleur sur le développement des plantes qui croissent à l'air libre. Est-ce la température des couches d'air dans lesquelles elles se trouvent? Dans ce cas, les thermomètres doivent être à l'ombre, mais abrités par des écrans qui ne s'échauffent pas eux-mêmes par les radiations solaires. Mais la plante ne se trouve pas dans ces conditions, puisqu'elle reçoit directement l'action des rayons du soleil.

Est-ce la température qu'indique un thermomètre placé auprès de la plante et soumis comme elles aux radiations solaires? Mais ce thermomètre indiquera des températures différentes suivant le pouvoir absorbant de son enveloppe.

Doit-on chercher à donner à cette enveloppe un pouvoir absorbant égal à celui des feuilles, des fleurs de la plante? Mais est-ce possible, car, sous l'influence de la chaleur, les feuilles des plantes exsudent continuellement des gaz, de la vapeur aqueuse, etc., etc., qui doivent occasionner un abaissement de sa température.

Ces questions ne peuvent pas être résolues *à priori*, mais je pense qu'à l'aide des thermomètres que je viens de décrire, on peut faire des expériences préliminaires qui en faciliteraient la solution, et qui indiqueraient certainement aux observateurs les directions nouvelles qu'ils doivent prendre.

*Appareils thermo-électriques.*

Les appareils thermo-électriques semblent se prêter merveilleusement aux diverses conditions que je demande aux thermomètres destinés aux observations météorologiques. On peut, en effet, établir l'une des soudures dans un bassin placé dans une cave, ou dans une nappe d'eau située à une profondeur assez grande dans le sol pour que sa température soit invariable pendant l'année, tandis que l'autre soudure est placée à l'endroit dont on veut connaître la température. Le galvanomètre montre la déviation produite par la différence entre les températures des deux soudures. La grande longueur qu'il faut donner au fil réunissant les deux soudures, est un inconvénient, car elle diminue beaucoup la sensibilité. Mais l'obstacle principal provient de l'instabilité des appareils de ce genre. Toutes les tentatives que j'ai faites dans des conditions d'installation plus sûres que celles qu'on pourrait réaliser dans des observatoires météorologiques, ont échoué. On observe fréquemment des dérangements, tantôt momentanés, tantôt durables; je n'ai pas réussi à les éviter, ni même à en connaître les causes.

Je ne pense donc pas que, dans l'état actuel de nos connaissances, on puisse recourir à des appareils de ce genre pour les observatoires. Il serait d'ailleurs bien difficile de faire enregistrer leurs indications par la photographie.

*Hygrométrie.*

La détermination de la quantité d'humidité qui existe dans l'air, aux différents moments, est certainement un élément important à connaître pour l'application de la météorologie à la botanique et à l'agronomie. Je n'ai rien de nouveau à ajouter à l'étude très-longue que j'ai faite, il

y a vingt ans, sur les méthodes qui ont été proposées pour déterminer les fractions de saturation de l'air à un instant donné (voyez *Annales de Physique et de Chimie*, 3e série, t. XV, p. 129); je me contenterai de résumer les conclusions auxquelles je me suis arrêté alors.

De tous les hygromètres fondés sur l'emploi des substances hygroscopiques, l'hygromètre à cheveu de Saussure est le meilleur et le plus durable. Il peut donner des indications exactes, si l'on adopte la méthode spéciale de graduation que j'ai décrite, et si l'on a soin de vérifier, de temps en temps, que l'appareil n'a pas subi de dérangement.

Le psychromètre peut donner des résultats exacts, pourvu que l'on veille à régulariser le mouillage du thermomètre. De plus, le psychromètre doit être exposé à l'air libre, sans aucun abri qui le préserve des courants d'air. Enfin je demande que l'observateur veuille bien comparer les indications de son psychromètre, installé dans la position qu'il a choisie, avec la quantité d'humidité déterminée par la méthode chimique d'absorption de la vapeur d'eau. Quelques expériences de ce genre, faites pour des températures différentes, avec des états différents de saturation, enfin avec des vitesses variables de vent, lui fourniront les éléments nécessaires pour le calcul de la constante de la formule d'interpolation qui convient à son psychromètre dans la localité où il est placé.

L'hygromètre condenseur, avec la construction que je lui ai donnée, fournit toujours des résultats parfaitement exacts. Son maniement est facile pour un observateur qui s'y est un peu exercé. Si l'on veut s'en servir en voyage, on peut remplacer le petit aspirateur à eau qui produit le courant d'air par une disposition plus simple, plus portative, par exemple, par un ballon en caoutchouc soufflant l'air par la pression de la main.

Pendant le jour, on peut faire enregistrer par la pho-

tographie les indications du psychromètre et même celles de l'hygromètre à cheveu, mais cela est difficile pendant la nuit. Si l'on donne au psychromètre sa disposition habituelle, on n'évitera pas que la lumière de la lampe ne trouble notablement les conditions physiques de l'air dans lequel l'instrument est placé. On évitera cet inconvénient en remplaçant les thermomètres à mercure par des thermomètres à alcool, disposés comme ceux que j'ai décrits p. 223 : les tubes mesureurs, placés dans le cabinet d'observation, sont alors seuls soumis à la radiation lumineuse.

Le psychromètre ne convient pas pour les basses températures; il est alors très-peu sensible. Enfin on ne peut plus calculer la fraction de saturation de l'air quand l'eau gèle sur la boule humide.

Je pense que l'on doit renoncer à l'emploi de ces instruments dans les observatoires; il est préférable de déterminer directement, par pesée, la quantité d'humidité qui existe dans l'air pendant une période donnée de temps. Comme on connaît aussi la température moyenne de l'air pendant cette période, on calculera facilement la fonction moyenne de saturation.

Je vais dire comment je pense que ces opérations doivent être conduites pour donner des résultats véritablement utiles, sans exiger une trop grande dépense de temps aux opérateurs.

Supposons un compteur à gaz, analogue à ceux que l'on emploie pour le gaz de l'éclairage. Notre compteur doit aspirer le gaz, tandis que le compteur ordinaire est poussé par l'excès de pression que le gaz de l'éclairage possède toujours dans les conduites. Mon nouveau compteur doit donc être mis en mouvement par un moteur mécanique.

Le plus simple est de produire le mouvement par la descente d'un poids, régularisée par les oscillations d'un pendule. Le moteur doit marcher au moins douze heures *sans avoir* besoin d'être remonté; cette condition n'est pas

difficile à réaliser, parce que le mouvement du compteur dépense peu de force. La vitesse de rotation du compteur sera modifiée à volonté, en faisant monter ou descendre la lentille du pendule régulateur sur la tige. Je supposerai, pour le moment, que cette vitesse est telle que le compteur aspire 25 litres d'air par heure. Je supposerai de plus qu'on demande à connaître la quantité moyenne d'humidité contenue dans l'air pour chaque période de trois heures ; ce qui revient à dire que l'on fera quatre déterminations en douze heures, et, par suite, huit déterminations en vingt-quatre heures.

Je commencerai par décrire une opération isolée; j'indiquerai ensuite les dispositions qu'il convient de prendre pour que les opérations suivantes s'exécutent sans exiger la présence de l'opérateur.

Le compteur est placé dans le cabinet d'observation ; un tube de plomb, fixé le long des parois, sort du cabinet et se termine à l'endroit où l'on veut déterminer l'humidité de l'air. C'est dans cet endroit que l'on dispose le tube en U, *abc* (*fig.* 9), destiné à absorber l'humidité de l'air. On le relie, à l'aide de la tubulure en caoutchouc *hg*, avec le tube de plomb se terminant en *ih*.

Ce tube est rempli de pierre ponce, imbibée d'acide sulfurique concentré. La pierre ponce doit être en fragments un peu gros, au moins de la grosseur d'un pois. Lorsque les fragments sont plus fins, ils opposent trop de résistance au passage de l'air. La pierre ponce neuve, concassée en fragments et séparée de la poussière, doit être préalablement imbibée d'acide sulfurique faible, puis calcinée au rouge dans un creuset de terre. Cette opération préliminaire est nécessaire pour décomposer quelques parties calcaires et des matières organiques qui peuvent se trouver dans la ponce.

La pierre ponce refroidie est ensuite imbibée d'acide sulfurique concentré, égouttée, puis introduite dans le

tube en U. On ferme ce tube par deux bouchons, traversés par les tubes en verre recourbés *afg* et *cde*. Les bouchons doivent être recouverts d'un mastic à la résine fondu, pour éviter qu'ils ne puissent changer de poids par absorption ou dégagement d'humidité. Un fil métallique *fkd* permet de suspendre le tube au fléau de la balance pour le peser, et de l'attacher verticalement sur le lieu de l'expérience. Il est bon que ce tube soit contenu dans une petite caisse qui le préserve de la pluie.

On fait une pesée préliminaire du tube, en faisant la tare avec un autre tube semblable, déplaçant à peu près le même volume d'air. Cette précaution ne donne aucun embarras, puisque le même tube taré sert indéfiniment, et elle permet de ne pas se préoccuper de la petite erreur que pourrait produire, sur les deux pesées, une variation notable survenue dans la densité de l'air extérieur entre les deux pesées.

Le tube pesé étant mis en place, on fait partir le compteur et on le laisse marcher pendant trois heures; on note le volume V d'air qu'il a aspiré : il sera ici d'environ 75 litres. Pour avoir le poids exact P de cet air, il faut noter le volume donné par le compteur, la température moyenne et la hauteur moyenne du baromètre; mais on a ces derniers éléments par les autres inscriptions de l'observatoire.

En pesant de nouveau le tube en U, l'augmentation de poids qu'il aura subie représentera le poids $p$ de la vapeur d'eau qui existe dans un poids P d'air à une température moyenne $t$. On prend, dans la table des forces élastiques de la vapeur d'eau à diverses températures, la force élastique $f_t$ de la vapeur à saturation à cette température $t$, et l'on calcule le poids $\pi$ de vapeur d'eau qui se trouverait dans le poids P d'air s'il était saturé. La fraction de saturation est alors représentée par $\frac{p}{\pi}$.

Je suppose maintenant le cas plus complexe où l'appareil doit faire *automatiquement* quatre opérations successives, chacune de trois heures, sans que l'opérateur ait besoin de s'en occuper. Je me sers alors d'un petit appareil représenté (*fig.* 10), que je fixe auprès du compteur. Cet appareil se compose d'un tube de laiton ABCD, fermé hermétiquement à l'une de ses extrémités AB, et portant latéralement quatre tubulures O, O′, O″ et O‴ équidistantes. Un second tube EF, de plus petit diamètre, et fermé à ses deux extrémités E et F, mais portant une tubulure latérale Q, s'engage dans le premier ABCD. Ce tube porte deux garnitures *ab* et *cd*, formant deux pistons à frottements doux. La tubulure Q communique, à l'aide d'un caoutchouc, avec la boîte du compteur, de sorte que l'aspiration se fait à l'intérieur du tube EF. Enfin un orifice P, pratiqué latéralement sur le tube EF, peut venir se placer successivement devant chacune des tubulures O, O′, O″ et O‴, pour y porter l'aspiration faite par le compteur.

Le tube piston EF est tiré constamment de E vers F par un ressort à boudin, mais l'effet de ce ressort est contrarié par l'encliquetage GH.

Chacune des tubulures O, O′, O″, O‴ communique, par l'intermédiaire d'un tube de plomb, avec un tube en U (*fig.* 9) chargé de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, et exactement pesé.

Dans la première période de trois heures, le tube piston reste dans la position qu'indique la *fig.* 10; mais lorsque les trois heures sont révolues, l'horloge fait pointer le compteur, ce qui donne le nombre de litres écoulés. Elle soulève aussi, pendant un temps très-court, l'encliquetage GH, de façon à ne laisser échapper qu'une seule dent de la crémaillère MN. L'orifice P passe ainsi à la tubulure O′, et l'aspiration de l'air se fait maintenant à travers le second tube absorbant. Ces deux mouvements se réalisent facilement par l'interposition de petits électro-aimants.

Après la seconde période de trois heures, les mêmes mouvements s'accomplissent : le pointage marque le débit du compteur, la tubulure P vient se placer au devant de la troisième tubulure O′, et ainsi de suite.

Une demi-heure avant la fin de la quatrième période, l'opérateur détache le tube absorbant de la tubulure O et le pèse. L'augmentation de poids représente le poids de l'eau absorbée. Il replace ce tube sur la tubulure O. A la fin de la quatrième période, il enfonce le tube piston et le remet dans la position que représente la *fig.* 10 ; l'appareil est donc disposé à continuer sa marche. Il pèse ensuite, successivement, les tubes absorbants O′, O″, O‴, et les remet aux mêmes tubulures. L'appareil peut ensuite continuer, seul, les déterminations des douze heures de nuit.

Le même tube absorbant, quand il a des dimensions un peu considérables, peut servir pour trois ou quatre opérations successives, et même pour un plus grand nombre dans les temps froids. Il faut seulement avoir soin de présenter toujours la même tubulure *cde* à l'air arrivant.

On pourrait disposer l'appareil pour fonctionner pendant vingt-quatre heures, sans avoir besoin de le remonter et sans que la présence de l'opérateur soit nécessaire. Il suffirait pour cela d'allonger le tube ABCD, de mettre huit tubulures O, O′,... au lieu de quatre, etc., etc. On peut aussi remplacer l'action du ressort à boudin par un poids qui descend, etc., etc. Je me contente d'indiquer la méthode générale; chaque observateur choisira les conditions qui lui donneront le plus de facilité.

Lorsque le compteur ne doit servir que pour des expériences isolées, comme celles que le savant exécute de temps en temps, souvent en voyage, sa construction peut être très- simplifiée. Ainsi on peut remplacer l'action motrice du poids par un ressort en spirale, dont l'action sera régularisée par un volant à ailettes.

*Dans un* observatoire, il peut arriver qu'on ait à sa dis-

position de l'eau descendant d'une certaine hauteur. On aura alors une force motrice, facile à régulariser, et qui peut être utilisée de bien des manières pour faire marcher le compteur. Un des moyens les plus simples consiste à se servir de deux compteurs accouplés, dont les deux volants à augets sont montés sur le même axe vertical. L'un de ces volants est mis en mouvement par un courant d'air régulier, qui lui est envoyé, avec un léger excès de pression, par la chute d'eau. Il fonctionne donc comme s'il faisait partie d'un compteur ordinaire à gaz, et il entraîne dans son mouvement le volant à augets du compteur aspirant, lequel fait passer un volume égal d'air par les tubes absorbants.

### *Détermination de la quantité d'acide carbonique qui existe dans l'air.*

L'appareil que je viens de décrire pour déterminer, par pesée directe, la quantité de vapeur d'eau qui existe dans l'air, peut donner en même temps la quantité d'acide carbonique. La détermination de cette dernière quantité présente, pour l'histoire naturelle, au moins autant d'intérêt que celle de la vapeur d'eau, d'autant plus que, jusqu'à présent, on n'a fait sur ce sujet que quelques observations isolées, qui ne sont guère comparables.

Pour absorber l'acide carbonique de l'air, j'emploie des tubes en U, comme celui qui est représenté par la *fig.* 9; seulement je remplis l'une des branches *bc* avec de la pierre ponce imbibée d'une dissolution moyennement concentrée de potasse caustique, et l'autre branche *ab* de fragments de potasse caustique fondue. La dissolution de potasse absorbe surtout l'acide carbonique; la potasse en fragments arrête ce qui a pu lui échapper et retient en même temps la vapeur d'eau que la dissolution alcaline peut abandonner à l'air sec.

Le tube alcalin est fixé, par sa branche *ab*, au tube de plomb qui communique aux tubulures O, O′, O″, O‴. A la branche *bc* est adapté le tube desséchant à ponce sulfurique. L'air aspiré par le compteur abandonne donc d'abord sa vapeur d'eau au tube à ponce sulfurique, puis son acide carbonique au tube alcalin. L'opération se conduit d'ailleurs, comme nous l'avons dit page 233.

La quantité d'acide carbonique qui existe dans une même localité varie certainement suivant les saisons, mais nous n'avons encore que bien peu d'expériences précises sur ce sujet. Elle n'est probablement pas la même le jour que la nuit, surtout dans la saison où la végétation est très-active. Cette quantité peut varier suivant la direction et la force du vent; enfin elle peut être très-différente dans les divers climats. Il serait notamment très-intéressant de comparer la quantité qu'on en trouve sur les très-hautes montagnes, à celle qui existe simultanément dans les vallées ou dans les plaines peu éloignées. Quelques expériences ont déjà été faites dans cette direction, mais elles ne sont ni assez nombreuses, ni assez précises, pour qu'on puisse en déduire une conclusion certaine.

Comme la quantité d'acide carbonique existant dans l'air est toujours fort petite, on peut augmenter le débit du compteur aspirant, le porter à 50 litres par heure au lieu de 25 litres.

## SUR UN NOUVEAU MANOMÈTRE POUR MESURER LES HAUTES PRESSIONS DES GAZ;

PAR M. V. REGNAULT.

Le meilleur manomètre pour mesurer les hautes pressions des gaz est, sans contredit, le manomètre à mercure à air *libre*. *Mais* il ne peut être établi que dans un bâtiment pré-

sentant une très-haute paroi verticale libre; de plus, il exige des constructions spéciales qui permettent d'observer le niveau du mercure en tous les points de la longue colonne en verre, formée par des tubes ajustés hermétiquement bout à bout. C'est donc un appareil très-coûteux, et l'on rencontre rarement, dans un laboratoire, les conditions qui permettent de l'installer.

Le manomètre à air comprimé, qu'il soit composé de tubes de verre, ou qu'il soit entièrement métallique et fondé sur les changements de forme que des spirales creuses de métal subissent par les variations de force élastique de l'air qu'elles contiennent, ne sont pas assez sensibles. Leur emploi est dangereux parce qu'ils sont sujets à des dérangements fréquents, dont on s'aperçoit rarement quand on n'a pas de moyen de contrôle.

J'ai décrit brièvement, dans le tome XXXI des *Mémoires de l'Académie des Sciences* (p. 580), un nouveau manomètre à gaz qui permet de noter les plus hautes pressions avec une grande exactitude et une sensibilité constante. Ce manomètre porte en lui les moyens nécessaires pour en vérifier l'exactitude aussi souvent qu'on le veut; il est peu coûteux, et l'on peut facilement l'installer partout. Comme je pense qu'il rendrait de grands services aux physiciens et aux chimistes, je crois qu'il ne sera pas inutile d'en donner ici une description plus complète.

La *fig.* 1 (*Pl. I*) représente cet appareil.

Il se compose d'un tube de laiton AB, de 5 millimètres de diamètre intérieur, et à parois épaisses, afin qu'il puisse résister à de très-grandes pressions sans subir une augmentation sensible de capacité. Il est surmonté d'un robinet à trois voies R, terminé par une tubulure C à l'aide de laquelle on le fait communiquer avec le réservoir contenant l'air comprimé dont on cherche à connaître la force élastique. Le robinet R communique, par une tubulure latérale, avec un second robinet R′ qu'on ajuste à l'aide

d'une seconde tubulure sur le large tube DE d'un manomètre DEGF, que la figure fait suffisamment comprendre.

Le tube DE a 20 millimètres de diamètre intérieur; le tube GF en a de 13 à 15. Les deux tubes ont été choisis aussi droits et aussi cylindriques que possible; ils portent chacun une division en millimètres. Ils communiquent par l'intermédiaire du robinet à trois voies R″, et ils sont fixés dans les tubulures en fonte du robinet avec du mastic à la résine, dans les conditions que l'on comprendra facilement à l'inspection de la figure.

La pièce à robinet R″, portant le manomètre, est fixée à l'aide de vis et d'un joint au minium sur un plateau circulaire HI en fonte, monté sur trois pieds de métal munis de vis calantes. Un disque annulaire en fonte KL peut être fixé à l'aide de vis et d'un joint au minium sur le plateau HI. Ce disque est surmonté d'un canal annulaire de 2 centimètres de profondeur et de 2 à 3 centimètres de largeur. Ce canal est destiné à recevoir hermétiquement un manchon en verre. Pour cela, on remplit le canal de mastic à la résine fondu, puis on y plonge le manchon de verre MNN′M′. Le disque KL portant son manchon ne doit être fixé sur le trépied que quand l'appareil manométrique a été complétement ajusté.

Les tubes en verre du manomètre doivent être parfaitement verticaux; on le réalise facilement pendant l'installation des tubes, quand le mastic des tubulures est encore mou. On rectifie ensuite la verticalité à l'aide des vis calantes du trépied.

Dans la *fig.* 1, le tube métallique AB se trouve dans le plan des deux tubes du manomètre. On a adopté cette disposition dans le dessin pour faire comprendre plus facilement l'appareil; mais en réalité le tube AB est en arrière du manomètre. Ainsi, les montures métalliques à robinets sont dans une direction perpendiculaire à celle que montre la figure.

Voyons maintenant comment on opere avec cet appareil.

Le manchon est rempli d'eau à la température ambiante. Un thermomètre indique sa température constante $t$. Les robinets R et R′ sont dans la position qu'indique la *fig.* 1. On verse du mercure dans le tube FG, jusqu'à ce que le tube DE en soit complétement rempli, c'est-à-dire, jusqu'à ce que le mercure s'écoule par la tubulure O.

Dans la position (*fig.* 1) du robinet R, le tube AB contient de l'air sec à la température $t$ et sous la même pression que le réservoir. On donne au robinet R la position qu'il présente dans la *fig.* 2. L'air du tube AB est ainsi isolé, et si l'on tourne alors le robinet R′ pour l'amener lentement dans la position qu'il montre dans la *fig.* 2, l'air du tube AB se précipite dans le large tube DE. On ouvre en même temps le robinet R″ pour faire écouler le mercure et empêcher la pression de devenir trop forte dans le tube DE.

On amène les deux colonnes sensiblement au même niveau dans les deux branches du manomètre, et l'on note les divisions de ces tubes auxquelles s'arrêtent les niveaux des deux colonnes mercurielles. Cette simple observation suffit quand on a fait préalablement un jaugeage exact du tube DE. Soient :

H la hauteur du baromètre réduite à zéro ;
$h$ la hauteur de niveau des deux colonnes du manomètre également réduite à zéro ;
$t$ la température constante de l'eau du manchon ;
V le volume supposé constant du tube AB ;
W le volume que l'air occupe dans le tube DE à la fin de l'expérience ;
$d$ le poids d'un litre d'air sec à zéro et sous la pression de 760 millimètres ;
$x$ la force élastique inconnue de l'air dans le grand réservoir.

Au commencement de l'expérience, le tube métallique AB est rempli d'air sec à la température $t$ et sous la pression

cherchée $x$; son poids est exprimé par

$$\mathrm{V}d\,\frac{1}{1+\alpha t}\,\frac{x}{760}.$$

A la fin de l'expérience, cet air restant à la même température $t$ a pris le volume $\mathrm{V}+\mathrm{W}$, mais la force élastique est alors $\mathrm{H}+h$. Son poids est donc représenté par

$$(\mathrm{V}+\mathrm{W})d\,\frac{1}{1+\alpha t}\,\frac{\mathrm{H}+h}{760}.$$

Ces deux poids doivent être égaux, on a donc

$$\mathrm{V}d\,\frac{1}{1+\alpha t}\,\frac{x}{760}=(\mathrm{V}+\mathrm{W})d\,\frac{1}{1+\alpha t}\,\frac{\mathrm{H}+h}{760},$$

ou simplement

$$\mathrm{V}x=(\mathrm{V}+\mathrm{W})(\mathrm{H}+h),$$

d'où

$$x=\frac{\mathrm{V}+\mathrm{W}}{\mathrm{V}}(\mathrm{H}+h).$$

Mais il faut connaître très-exactement les volumes V et W. Je commence par déterminer les volumes W qui correspondent aux diverses divisions du tube DE. Pour cela, le manomètre étant complétement rempli de mercure jusqu'à déversement par la tubulure O, j'enlève cette tubulure pour ôter le mercure qu'elle contient et qui ne doit pas entrer en compte, et je tourne graduellement le robinet R″ pour l'amener à la position que représente la *fig.* 3. Je reçois dans un flacon le mercure qui s'écoule ainsi du seul tube DE jusqu'à ce que le niveau soit arrivé à une division $n$ de ce tube; ce flacon est mis de côté. Je recueille dans un second flacon le mercure qui s'écoule jusqu'à ce que le niveau s'arrête à une division $n'$, très-peu différente de $2n$, ..., et ainsi de suite, jusqu'à ce que le niveau s'arrête à une des *divisions inférieures* du tube.

Je pèse le mercure de ces flacons et je connais ainsi les poids P, P′, P″, ..., de mercure qui remplissent la partie supérieure du tube de DE, quand le niveau du mercure s'arrête aux divisions $n$, $n'$, $n''$, .... Je construis une courbe en prenant les nombres $n$, $n'$, $n''$ en millimètres pour abscisses et pour ordonnées les poids P, P′, P″, ..., de mercure. A l'aide de cette courbe je puis déterminer le poids de mercure qui correspond à un nombre quelconque N de divisions de l'échelle métrique du tube DE, et qui indique le volume W exprimé en poids de mercure. Il est clair que l'on peut remplacer la courbe par une table numérique dressée d'après cette courbe.

Il faut maintenant déterminer la capacité V du tube métallique AB, en l'exprimant également par le poids du mercure que ce tube contiendrait.

Le manomètre est rempli complétement de mercure; le tube métallique AB est rempli d'air à la température $t$ et sous la pression barométrique H réduite à zéro; les robinets R et R′ sont dans la position que montre la *fig.* 1. Je mets les robinets R et R′ dans les positions de la *fig.* 2, et je fais couler du mercure par le robinet R″ jusqu'à ce que le niveau s'arrête vers le bas du tube FG. Je note alors les divisions où les niveaux du mercure s'arrêtent dans les branches du manomètre, et j'en conclus à la fois le volume W et la dépression mercurielle $h$. J'ai alors

$$V d\frac{1}{1+\alpha t}\frac{H}{760} = (V+W) d\frac{1}{1+\alpha t}\frac{H-h}{760},$$

d'où

$$V = W\frac{H-h}{h}.$$

On peut répéter cette expérience un aussi grand nombre de fois que l'on veut et prendre la moyenne de toutes les valeurs ainsi trouvées pour V.

Dans une seconde série d'expériences on remplira d'air sec sous la pression de l'atmosphère, non-seulement le tube métallique AB, mais aussi un volume connu $v$ du tube DE; on aura alors un poids d'air représenté par

$$(V + v)\, d \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{H}{760};$$

puis, versant du mercure dans le tube FG, on refoule une portion de cet air dans le tube métallique AB jusqu'à ce que l'air n'occupe plus dans le tube DE qu'un petit volume $v'$ qui permet néanmoins de mesurer l'excès de pression $h'$. Le poids de l'air est alors exprimé par

$$(V + v')\, d \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{H + h'}{760}.$$

On en déduit

$$V = \frac{vH - v'(H + h')}{h'}.$$

Les excès de pression $h'$ qu'on peut obtenir sont limités par la hauteur du tube FG. Cette seconde série d'expériences donne de nouvelles valeurs de V que l'on peut comparer avec celles de la première série, et l'on peut constater ainsi le degré d'exactitude de l'instrument.

Les échelles métriques des deux tubes divisés du manomètre sont indépendantes l'une de l'autre; il faut donc chercher la différence de hauteur des zéros des deux échelles, Cela se fait facilement en remplissant le manomètre de mercure à différentes hauteurs, les deux tubes étant sous la pression de l'atmosphère, et notant les divisions correspondantes auxquelles les niveaux du mercure s'arrêtent. On vérifiera également ainsi l'exactitude relative des deux échelles, leur parfait parallélisme, et, au besoin on aura le moyen de corriger l'erreur résultant de ce que le parallélisme n'a pas été suffisamment réalisé.

J'ai négligé ici l'écart que l'air atmosphérique présente par rapport à la loi de Mariotte, mais il est facile de faire la correction qui en résulte, à l'aide des tables que j'ai données (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 420).

J'ai admis également que les variations de la pression intérieure ne faisaient pas subir, au tube métallique AB, un changement appréciable de capacité. On peut, en effet, négliger ce changement dans la plupart des cas. Si l'on veut en tenir compte, il faut déterminer préalablement le coefficient de compressibilité sur le tube AB lui-même, ou sur un morceau du même tube, par la méthode que j'ai décrite (*Mémoires de l'Académie*, t. XXVI, p. 435).

J'ai supposé que le tube métallique AB avait un diamètre intérieur de 5 millimètres, et que le diamètre intérieur du tube mesureur CE était de 20 millimètres. Le rapport des sections des deux tubes est donc celui de $\frac{25}{400}$, c'est-à-dire de $\frac{1}{16}$. Si donc on donne au tube AB la même longueur qu'au tube DE, le tube AB pourra tenir de l'air à 16 atmosphères qui se détendra dans le tube mesureur, en se mettant en équilibre avec la pression atmosphérique extérieure. Ainsi le manomètre, dans ces conditions, pourra marquer jusqu'à 16 atmosphères. Il pourra marquer jusqu'à 32 atmosphères si l'on ne laisse détendre l'air dans le manomètre que jusqu'à 2 atmosphères. Or cela est toujours facile, si l'on conserve au tube FG sa longueur ordinaire de 1 mètre.

Enfin, si l'on diminue la longueur du tube métallique AB, ou si l'on diminue sa section, on pourra se servir du manomètre pour mesurer les pressions les plus élevées. Il est utile, dans ce cas, de porter le plus grand soin à la détermination de la capacité T. On obtiendra plus d'exactitude, en remplissant le tube AB d'air sec sous la pression de 4 à 5 atmosphères, à la condition que l'on pourra mesurer cette pression très-exactement sur un manomètre à air libre, toujours facile à établir dans un laboratoire pour de si faibles

pressions, et l'on fera détendre cet air dans le mesureur jusqu'à la pression de l'atmosphère.

Le manomètre que je viens de décrire peut être utilisé dans les laboratoires pour d'autres recherches, notamment pour déterminer la loi d'élasticité des gaz facilement liquéfiables à diverses températures, et pour des forces élastiques variant depuis les plus faibles jusqu'à celles de 2 à 3 atmosphères. Il serait à désirer que les chimistes voulussent bien faire ces déterminations pour les nouvelles substances très-volatiles qu'ils trouvent dans leurs recherches.

## RECHERCHES SUR LE DÉVELOPPEMENT D'UNE MUCÉDINÉE DANS UN MILIEU ARTIFICIEL;

PAR M. RAULIN (1).

L'étude chimique du développement des végétaux les plus simples, dans des milieux artificiels d'une grande simplicité, doit naturellement servir de base à la chimie générale des végétaux : cette idée à été le mobile du travail que je présente ici sur la végétation d'une Mucédinée spéciale, l'*Aspergillus niger*, dans un milieu artificiel formé de composés définis.

Réaliser les conditions les plus favorables à la production de ce végétal; chercher quels sont les éléments physiques ou chimiques qui influent sur son développement; mesurer

(1) Cette Note est extraite d'un Mémoire original beaucoup plus étendu, ayant pour titre : *Études chimiques sur la végétation.* (Thèse présentée, le 22 mars 1870, à la Faculté des Sciences de Paris.) Ce Mémoire a aussi été inséré dans les *Annales des sciences naturelles* (Botanique) 1870; mais quelques erreurs d'une certaine gravité s'y sont glissées à l'insu de l'Auteur.

numériquement les effets de chacun d'eux; découvrir par l'analyse les transformations des substances qui prennent part à la nutrition du végétal; en un mot, déterminer complétement l'équation chimique qui résume le phénomène vital; enfin des résultats obtenus dégager les conséquences générales qu'ils comportent : tel était le problème à résoudre.

On comprendra sans peine que j'aie laissé cette tâche inachevée : après avoir réuni les conditions les plus essentielles à la végétation de l'*Aspergillus*, j'ai cherché principalement à déterminer l'influence de chacnne d'elles sur le développement de cette Mucédinée.

La propriété des végétaux de se développer dans des milieux artificiels exclusivement formés de composés chimiques définis, est assurément un des côtés les plus intéressants de leur histoire. Quand on a réussi à composer un pareil milieu, propre à la nutrition d'un végétal déterminé, voici la marche à suivre pour étudier l'influence de diverses circonstances physiques ou chimiques sur le développement de ce végétal : On disposera un vase rempli d'un mélange artificiel dans les conditions les plus favorables pour la végétation; on y sèmera des germes du végétal, qu'on laissera croître pendant le temps nécessaire : cet essai qu'on reproduit identiquement dans chaque série d'expériences est l'*essai type*, celui auquel on compare tous les autres. Parallèlement à ce premier essai, on en disposera un autre qui ne diffère du premier que *par la seule circonstance qu'on se propose d'étudier*. On pèsera séparément à l'état sec les deux récoltes obtenues en même temps; *et le rapport numérique des poids de ces deux récoltes mesurera l'influence de la circonstance dont il s'agit*. L'analyse des produits de la végétation viendra au besoin compléter les résultats de la synthèse. En faisant ainsi varier un à un tous les éléments du problème, on embrassera jusque dans ses moindres *détails le phénomène* de la végétation.

Le degré de perfection de la méthode dépend de trois conditions générales :

1° Il faut avant tout découvrir un milieu artificiel propre au développement du végétal qu'on étudie.

2° Le poids des récoltes que peut fournir le milieu destiné aux essais types, dans un temps donné, avec un poids constant de substances nutritives, doit être, toutes choses égales d'ailleurs, aussi grand que possible.

3° Les essais types placés dans les mêmes conditions doivent fournir des récoltes dont les rapports numériques s'écartent très-peu de l'unité : celui de ces rapports qui s'en écarte le plus fixe l'*erreur relative maxima du procédé*.

Il y a encore bien d'autres conditions à remplir; mais elles diffèrent d'une expérience à une autre, et ne doivent pas nous occuper ici.

Ces principes ressortiront plus clairement de l'application qus nous allons en faire à la végétation des Mucédinées, et en particulier de l'*Aspergillus niger*.

M. Pasteur a prouvé que les Mucédinées peuvent se développer dans un milieu exclusivement formé de substances artificielles définies, et découvert les éléments les plus essentiels à la végétation de ces plantes. Il sema des spores de Mucédinées dans le mélange suivant :

| | |
|---|---|
| Eau pure..... | 1000 |
| Sucre..... | 20 |
| Bitartrate d'ammoniaque... | 2 |
| Cendres de levûre..... | 0,5 |

Il vit ces Mucédinées (le *Penicillium* en particulier) acquérir un certain développement; et en supprimant l'un quelconque de ces éléments, sucre, sel ammoniacal, ou matières minérales, il n'obtint plus que des traces de végétation. M. Pasteur, par cette découverte fondamentale, avait ouvert une voie nouvelle; mais il ne pénétra guère plus *avant dans* ce genre d'études dont il avait saisi toute la portée.

Du reste, tout progrès important, dans la recherche des lois de ces végétations artificielles, était subordonné à un progrès dans la méthode que quelques chiffres vont mettre en relief.

Au début de mes recherches, je me rappprochai autant que possible des conditions indiquées par M. Pasteur; j'abandonnai à l'étuve vers 20 degrés, avec semences d'*Aspergillus*, des vases contenant le mélange suivant :

| | |
|---|---|
| Eau | 2000 |
| Sucre | 70 |
| Nitrate d'ammoniaque | 3 |
| Acide tartrique | 2 |
| Phosphate d'ammoniaque, Carbonate de potasse, Carbonate de chaux, Carbonate de magnésie | en petite quantité. |

Après quarante-cinq jours de végétation, j'obtins, dans deux essais de ce genre, des récoltes qui pesaient à l'état sec :

L'une..... $3^{gr},19$ | L'autre..... $1^{gr},77$

En supprimant *tous les éléments minéraux*, j'obtins dans les mêmes conditions les poids suivants :

Premier essai... $0^{gr},10$ | Deuxième essai... $0^{gr},87$

Enfin des essais dans lesquels le *carbonate de potasse* seul était supprimé, donnèrent respectivement les poids :

$2^{gr},29$ | $1^{gr},11$

Ces nombres mettent en évidence l'influence des matières minérales sur le poids des récoltes; la nécessité du sucre et d'un élément azoté se traduirait par des résultats tout aussi concluants. Mais l'utilité de la potasse ne ressort pas nettement des chiffres qui précèdent; et pourtant je prouverai

que la potasse est éminemment active sur la végétation des Mucédinées. Or admettons que, les nombres trouvés en supprimant la potasse restant les mêmes, les récoltes avec engrais complet aient été constantes et égales à la plus forte $3^{gr},19$, on aurait déja pu conclure avec certitude à l'efficacité de la potasse. Admettons encore que, les récoltes des milieux sans potasse restant toujours les mêmes, les récoltes avec engrais complet aient été dix fois plus fortes :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C'est-à-dire que l'une ait pesé... | $31^{gr},9$, | au lieu de... | $3^{gr},19$ |
| — l'autre. . ..... | $17,7$, | au lieu de... | $1,17$ |

dès lors l'influence de la potasse était mise en pleine lumière.

Si donc, toutes choses restant égales d'ailleurs, on parvenait à rendre les récoltes des essais types plus constantes, et surtout plus fortes dans le même temps pour un même poids de sucre, on parviendrait sans doute à pénétrer plus avant dans l'analyse du phénomène de la végétation des Mucédinées : tel est le progrès que j'ai cherché à réaliser.

Au début de ces études, je remarquai que le développement des Mucédinées dans un milieu artificiel était assez rapide dans les premiers jours, puis se ralentissait indéfiniment. Je pensai alors que ce milieu artificiel contenait tous les éléments nécessaires à la vie du végétal; qu'il était par lui-même assez propre à l'assimilation; mais que la végétation, en le transformant, produisait une substance nuisible aux progrès de la Mucédinée. Je cherchai donc à rendre la marche de la végétation plus rapide, en modifiant les proportions ou les composés des éléments chimiques qui constituaient le milieu type : tous mes efforts furent infructueux.

Je me demandai alors si les corps simples, que je réunissais sous des formes convenables dans le milieu type dont j'ai parlé, suffisaient à la vie du végétal : la présence en *petite quantité* de quelque autre élément essentiel à la végé-

tation parmi les impuretés des substances employées suffisait dès lors à expliquer et le développement incomplet du végétal dans un tel milieu et le ralentissement observé après quelques jours. Cette hypothèse, je l'avoue, était assez invraisemblable, puisque j'avais réuni, pour composer le milieu type, précisément les substances regardées jusqu'ici comme suffisant à la vie des végétaux supérieurs et que la matière même de ces derniers fournit aux Mucédinées un excellent terrain ; cependant cette hypothèse même a été justifiée par l'expérience.

C'est principalement en ajoutant, aux éléments du milieu type indiqué à la page 269, du soufre, du zinc, du fer, du silicium, à l'état de sel ; en modifiant les proportions des éléments essentiels ; en portant à 35 degrés la température du milieu ; en faisant développer les Mucédinées dans des vases peu profonds, dans des conditions convenables d'aération et d'humidité, que je suis parvenu aux résultats suivants :

Je puis obtenir en six jours, avec 80 grammes de matières nutritives, 25 grammes de récolte à l'état sec ; ce poids constitue, dans le même temps et pour la même quantité d'aliments, un rendement 50 fois plus fort que le rendement des premières expériences.

Tandis que le poids des récoltes produites dans des essais types aussi identiques que possible variait, au commencement de mes recherches, dans le rapport de 1 à 1,8, je suis parvenu à rendre ce poids constant à $\frac{1}{10}$ près de sa valeur.

Je dois également faire remarquer qu'il m'est arrivé plus d'une fois, dans le cours de mes recherches, de voir les milieux ensemencés avec des spores d'*Aspergillus* envahis par des végétations étrangères, principalement par le *Penicillium* : les résultats d'expériences qui se rapportaient à des végétaux d'espèces différentes n'étaient donc plus comparables. J'ai réussi enfin à me rendre complétement maître de cette difficulté.

En résumé, la méthode d'expérimentation fondée sur la végétation des Mucédinées dans les milieux artificiels formés de composés définis était connue depuis les travaux de M. Pasteur; je l'ai appropriée à des recherches précises :

1° En augmentant considérablement le poids des récoltes fournies dans un certain temps par un certain poids de substances nutritives;

2° En rendant plus constant le poids des récoltes obtenues dans des essais semblables.

Voici comment les expériences doivent être conduites.

On réunit dans le vase destiné à l'*essai type* les substances chimiques suivantes :

| | |
|---|---|
| Eau | 1500 |
| Sucre candi | 70 |
| Acide tartrique | 4 |
| Nitrate d'ammoniaque | 4 |
| Phosphate d'ammoniaque | 0,60 |
| Carbonate de potasse | 0,60 |
| Carbonate de magnésie | 0,40 |
| Sulfate d'ammoniaque | 0,25 |
| Sulfate de zinc | 0,07 |
| Sulfate de fer | 0,07 |
| Silicate de potasse | 0,07 |

Le mélange est abandonné à lui-même pendant quelques heures, pour que les matières solides aient le temps de se dissoudre; enfin, pour le rendre homogène, on remue le liquide avec une spatule de porcelaine.

Pour ensemencer ce liquide, il suffit de promener sur toute son étendue l'extrémité d'un pinceau avec lequel on a recueilli des spores sur une végétation d'*Aspergillus* bien pure, qui ne soit pas trop desséchée; ces spores se disséminent et restent flottantes à la surface du liquide.

Lorsqu'on ne possède point encore d'*Aspergillus*, il suffit, pour se procurer ce végétal à l'état pur, d'abandonner

à l'étuve certaines substances naturelles, telles que de l'eau de levûre acidulée, du pain humide, des tranches de citron, une dissolution de tannin, ou encore la dissolution artificielle indiquée précédemment. Les spores d'*Aspergillus* qui se trouvent au nombre des germes de l'atmosphère peuvent tomber sur ces matières et s'y développer pêle-mêle avec d'autres organismes. Lorsqu'on voit apparaître l'*Aspergillus*, qui se distingue tout d'abord par ses fructifications noires, on le sème à nouveau sur un liquide artificiel, et l'on finit par l'obtenir exempt de mélange.

L'*essai type* étant ainsi préparé, on le met à l'étuve, dont la température est réglée à 35 degrés, l'air humide et constamment renouvelé.

Les spores ne tardent pas à se développer, et au bout de vingt-quatre heures, ou même dix-huit heures si elles n'ont pas été soumises à une trop forte dessiccation, les filaments du mycélium forment à la surface du liquide, par leur enchevêtrement, une membrane continue, d'aspect blanchâtre. Lorsque l'atmosphère de l'étuve est assez humide, le courant d'air très-modéré; lorsque les spores sont semées uniformément sur toute l'étendue du liquide, et qu'elles ne sont pas trop sèches; lorsqu'enfin les vases qui les contiennent ont la forme rectangulaire, cette membrane couvre toute la surface du liquide. Mais, dans d'autres circonstances, j'ai souvent vu les spores se rassembler en certains points, et la membrane ne couvrir qu'une partie plus ou moins restreinte de la surface du liquide : cet accident est à éviter, car si la surface des végétations varie d'un essai à un autre, les résultats ne seront plus comparables. La cause de ce rassemblement des spores se trouve évidemment dans les mouvements que leur impriment les courants d'air, et dans le phénomène de l'attraction capillaire de petites sphères qui flottent à la surface d'un liquide. Il est encore à remarquer que jamais la végétation n'est partielle sur un

liquide qu'on ensemence pour la seconde fois après avoir enlevé une première végétation.

Au bout de quarante-huit heures, la membrane dont j'ai parlé est déjà très-épaisse; elle devient d'abord jaunâtre, puis elle passe au brun foncé. Enfin, après trois jours de végétation, elle est devenue tout à fait noire à sa surface supérieure. Ce changement de teinte est dû à l'apparition des spores, qui passent successivement du jaune au brun et au noir. C'est après trois jours complets de végétation qu'on récolte la moisissure.

Celle-ci enlevée, on sème de nouveau des spores sur le liquide, on remet le vase à l'étuve, et trois jours après on obtient une nouvelle récolte plus faible que la première. Le liquide restant, dans les conditions où nous sommes placés, est alors à peu près épuisé et incapable de donner une troisième récolte appréciable.

Pour récolter l'*Aspergillus*, on enlève avec les doigts la membrane très-consistante qui s'est formée; on la presse fortement dans la main pour exprimer la majeure partie du liquide qui l'imprègne; on l'étend sur une soucoupe, et on la fait sécher, d'abord vers 50 degrés avec la chaleur perdue du foyer de l'étuve, puis à 100 degrés, à l'étuve de Gay-Lussac. Il ne reste plus qu'à la peser.

Il est maintenant facile de comprendre comment on fait une expérience complète destinée à faire ressortir l'influence d'un élément déterminé sur la végétation. On prépare l'*essai type* comme je l'ai dit; on dispose un *second essai* qui ne diffère du premier que par le seul élément dont on veut apprécier l'influence; on place ces deux essais à l'étuve l'un à côté de l'autre; on fait deux récoltes successives dans chaque vase, comme je l'ai expliqué; on les pèse à l'état sec. L'influence de l'élément en question est mesurée par le rapport des poids des récoltes obtenues après les trois premiers jours de végétation dans le second essai et dans l'*essai type*. En prenant le rapport des poids des récoltes *totales*

fournies en six jours par les deux essais, on a un second nombre qui mesure encore l'influence du même élément, mais avec plus d'exactitude.

Ce procédé offre donc l'avantage de représenter chaque résultat par deux nombres qui se complètent et se vérifient réciproquement.

Quand on tient à obtenir des nombres très-exacts, il importe de ne comparer que des essais placés *simultanément* à l'étuve : les circonstances extérieures, température, humidité, durée de végétation, etc., sont alors plus égales de part et d'autre, et les résultats sont plus constants que si les deux végétations s'étaient développées à des époques différentes.

Un simple exemple fera comprendre immédiatement comment on applique ce procédé.

On a mis à l'étuve les essais suivants dans le but d'étudier l'effet de la *potasse* sur le développement de l'*Aspergillus* :

N° 1. Milieu type de la page 272 : eau, 1500; sucre, 70; etc. (spores d'*Aspergillus*).

N° 2. Comme le n° 1, moins la potasse.

| | N° 1 | N° 2 |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| Première récolte (après trois jours)..... | 14,4 | 0,80 |
| Deuxième récolte (après trois autres jours).... | 10,0 | 0,12 |
| Récoltes totales..... | 24,4 | 0,92 |

Rapport des poids des deux premières récoltes.... $\frac{0,8}{14,4} = \frac{1}{18}$

Rapport des poids des récoltes totales..... $\frac{0,92}{24,4} = \frac{1}{26}$

Ces deux rapports, et surtout le second, mettent bien en évidence l'efficacité de la potasse dans la végétation; et cet exemple indique suffisamment la marche à suivre dans les études de ce genre. Il confirme d'ailleurs ce que j'ai avancé à la page 272, que j'ai réussi à accroître considérablement

le poids des récoltes des essais types; il met en relief les avantages de ce perfectionnement, puisque l'utilité de la potasse, qui ne ressortait pas de l'expérience de la page 269, devient ici incontestable.

Deux autres essais types, mis à l'étuve en même temps que le n° 1, ont produit en six jours, par deux récoltes, chacun 24 grammes. Le n° 1 avait donné $24^{gr},4$. Le rapport de ces deux nombres est $\frac{24,4}{24} = 1,02$, résultat conforme à ce que j'ai dit à la page 271, sur l'invariabilité de poids des récoltes obtenues dans les essais types.

D'autre part, deux essais types, placés à l'étuve dans des conditions aussi identiques que possible à celles du n° 1, *mais à une autre époque*, ont donné en six jours des récoltes égales à $26^{gr},5$ et $26^{gr},3$. Ces deux nombres diffèrent des deux précédents de $\frac{1}{10}$ de leur valeur environ, et prouvent, comme je viens de le dire, que les essais mis à l'étuve à des époques différentes donnent des résultats moins comparables que ceux qui y ont été placés en même temps.

Telle est la forme la plus exacte et la plus parfaite que j'aie réussi à donner à la méthode dont je me suis servi; mais plus d'une fois dans ces recherches, lorsque je n'avais pas besoin d'une grande précision numérique, je ne me suis pas astreint à toutes les précautions que j'ai indiquées.

Le point le plus saillant de ces études sur le développement de l'*Aspergillus* consiste dans la découverte d'un milieu artificiel de nature acide, exclusivement formé de sucre et de huit oxydes minéraux des plus simples, merveilleusement appropriés à la vie de cette petite plante, à tel point que la végétation de l'*Aspergillus* s'y montre bien plus régulière, plus abondante à égalité de poids de matières nutritives, plus vigoureuse enfin que dans les liquides organiques les mieux appropriés : on voit ainsi des poids considérables de matière s'organiser; c'est-à-dire de *la cellulose*, des matières grasses, des matières albumi-

noïdes s'élaborer aux dépens du sucre et d'oxydes minéraux d'une pureté parfaite, à l'abri de la lumière : chacun de ces oxydes intervient pour son compte dans le phénomène de la vie, comme un organe nécessaire dans une grande machine, à tel point que la suppression de cet oxyde, en proportion minime, entraîne la suppression presque absolue de la végétation. Au reste, je ne puis mieux faire que de rassembler ici les résultats précis de mon Mémoire original :

1° La méthode de recherches physiologiques fondée sur le développement des organismes inférieurs, en particulier des Mucédinées, dans les milieux artificiels, est due à M. Pasteur, qui, le premier, a découvert un mélange de composés chimiques définis approprié à la vie de ces petites plantes.

2° J'ai donné, en un sens, à cette méthode la sûreté, la précision, la facilité d'application qui lui manquaient, en obtenant dans un milieu artificiel, des récoltes d'une Mucédinée spéciale, abondantes, de poids constant, sans mélange d'espèces étrangères.

3° J'ai montré qu'il suffit pour atteindre ce but relativement à l'*Aspergillus* et *obtenir sûrement en six jours 25 grammes à l'état sec de cette Mucédinée à* $\frac{1}{10}$ *près*, de réunir un certain nombre d'éléments favorables à la végétation :

1. *Éléments physiques.*

Une température de 35 degrés; un air humide et convenablement renouvelé; des vases peu profonds.

2. *Éléments chimiques.*

| | |
|---|---|
| Oxygène de l'air. | |
| Eau..... | 1500 |
| Sucre..... | 70 |
| Acide tartrique..... | 10 |

| | |
|---|---|
| Ammoniaque..... | 2,0 |
| Acide phosphorique..... | 0,4 |
| Acide sulfurique..... | 0,25 |
| Silice..... | 0,03 |
| Potasse..... | 0,4 |
| Magnésie..... | 0,2 |
| Oxyde de zinc..... | 0,04 |
| Oxyde de fer..... | 0,03 |

3. *Élément physiologique.*

Spores d'*Aspergillus.*

4° Le poids total de plante obtenu dans ces conditions ne s'écarte pas beaucoup du rendement théorique maximum que pourrait donner la même quantité de matières nutritives; il est supérieur au poids de Mucédinée qui peut se développer, à égales quantités de matières nutritives, sur un liquide organique naturel.

5° Le mode de développement de l'*Aspergillus*, principalement le poids de la récolte fourni dans un temps donné par un même milieu, varie suivant des lois dont j'ai précisé le sens, lorsqu'on fait varier une à une les circonstances physiques précédemment indiquées : la température, l'état hygrométrique de l'atmosphère, le renouvellement de l'air, la forme des vases.

6° Tous les éléments du milieu artificiel type concourent simultanément au développement du végétal; car si l'on supprime tour à tour chacun d'eux, le poids de la récolte subit une diminution en général considérable, qu'on ne saurait attribuer aux erreurs des expériences. M. Pasteur a mis en lumière l'intervention de l'oxygène, du sucre, de l'acide tartrique, de l'ammoniaque, de sels minéraux composés de phosphate alcalin et terreux, dans la végétation des Mucédinées. J'ai vérifié ces résultats; j'ai mis hors de *doute* l'influence, déjà pressentie, de l'acide phosphorique,

de la potasse, de la magnésie; j'ai découvert l'efficacité plus inattendue de l'acide sulfurique, de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de fer, de la silice, dans la végétation de l'*Aspergillus;* j'ai montré que les effets de ces oxydes sont indépendants des sels dont ils font partie.

7° Les oxydes minéraux du milieu artificiel ne peuvent se remplacer physiologiquement les uns les autres : à chacun d'eux est dévolu un rôle spécial.

8° L'acide nitrique peut remplacer l'ammoniaque comme élément azoté; l'acide nitreux et l'acide cyanhydrique paraissent impropres à l'assimilation.

9° Le fer parait avoir pour rôle spécial d'empêcher, pendant la vie de l'*Aspergillus,* la formation de certaines substances vénéneuses pour le végétal.

10° J'ai mesuré l'utilité des éléments chimiques essentiels au développement de l'*Aspergillus*, par le rapport du poids de récolte fourni par le milieu complet au poids de récolte obtenu en supprimant un à un chaque élément; voici les valeurs maxima que ces rapports ont pu atteindre :

| | | |
|---|---|---|
| Par la suppression | de l'oxygène..... | très-grand. |
| Id. | de l'eau..... | ∞ |
| Id. | du sucre..... | 65 |
| Id. | de l'acide tartrique..... | ∞ |
| Id. | de l'ammoniaque..... | 153 |
| Id. | de l'acide phosphorique. | 182 |
| Id. | de la magnésie..... | 91 |
| Id. | de la potasse..... | 25 |
| Id. | de l'acide sulfurique.... | 24 |
| Id. | de l'oxyde de zinc..... | 10 |
| Id. | de l'oxyde de fer..... | 2,7 |
| Id. | de la silice..... | 1,4 |

11° Les poids des divers éléments du milieu artificiel qui concourent à former le végétal sont de divers ordres de grandeur : les uns sont supérieurs au poids du végétal lui-

même; les autres lui sont inférieurs, et atteignent des proportions extrêmement petites, dont nous ne pouvons fixer dès à présent la limite inférieure. Les nombres suivants donnent une idée assez nette du rapport du poids de chaque élément du milieu type au poids de Mucédinée qu'il contribue à former :

| | | |
|---|---|---|
| Rapport relatif | à l'oxygène | 2? |
| Id. | à l'eau | 42 |
| Id. | au sucre | 3 |
| Id. | à l'acide tartrique | $\frac{1}{14}$ |
| Id. | à l'azote (de l'ammoniaque) | $\frac{1}{17}$ |
| Id. | au potassium (de la potasse) | $\frac{1}{64}$ |
| Id. | au phosphore (de l'acide phosphorique). | $\frac{1}{157}$ |
| Id. | au magnésium | $\frac{1}{200}$ |
| Id. | au soufre | $\frac{1}{340}$ |
| Id. | au zinc | $\frac{1}{888}$ |
| Id. | au fer | $\frac{1}{967}$ |
| Id. | au silicium | $\frac{1}{820}$ |

12° Certains sels minéraux sont éminemment vénéneux pour l'*Aspergillus*; voici quelques-uns de ces sels, avec les proportions minima qui nuisent sensiblement aux progrès du végétal :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Le nitrate d'argent est vénéneux | à la dose min. de | $\frac{1}{1000000}$ | du poids du liquide a |
| Le chlorure de mercure | id. | $\frac{1}{113000}$ | id. |
| Le chlorure de platine | id. | $\frac{1}{6000}$ | id. |
| Le sulfate de cuivre | id. | $\frac{1}{240}$ | id. |
| L'acide sulfurique libre | id. | $\frac{1}{800}$ | id. |

13° Les poids des éléments chimiques d'un milieu artificiel paraissent liés au poids de la récolte totale de ce milieu par des relations numériques assez simples et précises.

14° Les proportions des éléments du milieu artificiel exercent une influence marquée sur l'espèce de Mucédinée qui se développe dans ce milieu.

15° J'ai indiqué une modification de la méthode géné-

ralement suivie dans ce travail, qui permet de mieux faire ressortir les effets produits par les éléments du milieu type sur le développement de l'*Aspergillus*.

16° J'ai précisé la marche à suivre, soit pour étudier plus complétement l'influence des éléments chimiques dont j'ai reconnu l'utilité, soit pour en découvrir de nouveaux, soit pour pénétrer jusqu'au rôle intime de chacun d'eux.

Les résultats que je viens d'exposer ont moins d'importance par eux-mêmes, que par les relations qu'ils présentent avec les lois fondamentales de la chimie des êtres inorganisés et surtout de la chimie générale des végétaux : ce sont ces relations que je vais essayer de mettre en lumière.

*Comparaison entre la formation des Mucédinées dans un milieu artificiel et la production des composés chimiques inorganisés.* — Le développement d'un végétal peut être assimilé à la formation d'un composé chimique, en ce sens que l'un et l'autre peuvent se produire de toutes pièces par la réaction d'éléments chimiques définis dans des circonstances convenables. Cette vue n'est pas nouvelle; mais je crois, en m'appuyant sur les conclusions de mon travail, pouvoir la formuler avec plus de précision qu'on ne l'a fait jusqu'ici :

1° La formation d'un *végétal* (l'*Aspergillus*, par exemple), comme celle d'un *composé chimique*, est influencée par un certain nombre de circonstances physiques parmi lesquelles la température occupe le premier rang.

2° Le végétal et le composé chimique naissent de la réaction de certains éléments chimiques, dont le concours simultané est essentiel; car la suppression d'un seul élément suffit pour entraver les progrès de la réaction.

3° Dans l'un comme dans l'autre cas, la présence de certaines substances chimiques peut nuire à la réaction.

4° L'influence qu'exerce sur la production de ces êtres un composé chimique dépend et de la forme du composé et des éléments simples dont il est formé.

5° Il existe des relations numériques précises entre le poids du végétal ou du composé chimique et la composition quantitative du milieu au sein duquel ils se forment.

Mais il y a aussi entre les réactions de la chimie des êtres inorganisés et celles de la chimie des végétaux (Mucédinées) deux différences essentielles :

1° En général (sauf le cas des actions catalytiques), les poids des éléments chimiques qui interviennent dans la production d'un composé inorganisé sont de même ordre de grandeur; les poids des éléments qui concourent à l'élaboration d'un végétal sont de différents ordres de grandeur; en particulier certains de ces éléments produisent des effets considérables, bien qu'ils soient en proportions extrêmement petites par rapport au poids du végétal.

2° Un composé inorganisé se forme en général par la réaction d'un petit nombre d'éléments chimiques définis; un végétal exige le concours d'un plus grand nombre d'éléments : car dans le milieu complet dont je me suis servi, il entrait douze composés définis contenant onze corps simples, et peut-être d'autres éléments non moins essentiels m'ont-ils échappé. Cette vue est fort éloignée de l'ancienne opinion qui attribuait à quatre corps simples : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le pouvoir exclusif d'organiser la matière.

Je ne parle ici que des caractères purement chimiques : je laisse de côté l'intervention du germe, condition physiologique inhérente à l'organisation de la matière.

Cette comparaison nous conduit immédiatement à l'application de la végétation des Mucédinées à l'*analyse chimique;* en effet, pour doser un élément en dissolution dans un liquide, on provoque d'ordinaire une réaction chimique qui donne naissance à un composé solide en relation avec cet élément; or un végétal n'est-il pas une sorte de composé chimique solide dont la formation est intimement liée *à la présence* d'un grand nombre d'éléments définis?

Pour appliquer ce principe, on préparera deux vases contenant des milieux artificiels convenables et identiques; dans l'un d'eux, on ajoutera la substance qu'on veut analyser; on fera végéter l'*Aspergillus*, dans ces deux essais; et la différence de poids des deux récoltes donnera des indications sur la composition de la substance ajoutée.

Par exemple, pour rechercher l'acide phosphorique dans un mélange de sels, on préparera deux milieux artificiels contenant tous les éléments essentiels à la vie de l'*Aspergillus*, moins l'acide phosphorique; dans l'un d'eux on fera dissoudre le mélange salin; on sèmera dans les deux vases des spores d'*Aspergillus*, et la différence des récoltes donnera des indications sur l'acide phosphorique du mélange.

Cette méthode n'est probablement pas limitée à l'*analyse qualitative* : les relations numériques précises que nous avons entrevues entre le poids du végétal et chacun des éléments du milieu où il vit, nous portent à penser qu'elle se prêterait également à l'analyse quantitative.

Évidemment la méthode d'analyse que je propose ici n'est pas générale; mais il n'existe en réalité en chimie que des procédés d'analyse limités à un petit nombre de composés, et si l'on réfléchit au grand nombre de substances chimiques qui exercent sur l'*Aspergillus* une influence utile ou funeste, peut-être jugera-t-on cette méthode susceptible d'un certain degré de généralité.

Mais si elle ne présentait pas, dans certains cas, des avantages sérieux sur l'*analyse chimique proprement dite*, elle ne serait qu'une curiosité stérile, peu digne d'intérêt. Aussi je vais indiquer quelques cas dans lesquels elle aurait sans doute sur les autres procédés d'analyse une réelle supériorité.

Tous les agronomes reconnaissent l'insuffisance de l'analyse chimique appliquée à l'agriculture : c'est pour ce motif qu'on a proposé d'analyser les engrais et les terres par la végétation. Or, s'il est vrai que, au point de vue

chimique, les Mucédinées se rapprochent considérablement des végétaux supérieurs (p. 286), elles offrent à l'agriculture une méthode d'analyse qui, par la rapidité des opérations, par la facilité d'exécution, par les nombreux éléments chimiques qu'elle peut atteindre, par sa précision enfin, est incontestablement supérieure à la méthode d'analyse par les grands végétaux fondée sur le même principe.

Les procédés analytiques de la chimie deviennent souvent impuissants à déceler de très-petites proportions d'un élément mêlé à une grande quantité de matières complexes : les Mucédinées, à cause de la facilité avec laquelle elles savent choisir les éléments qui leur conviennent dans les mélanges les plus compliqués, et aussi à cause des minimes proportions de certains composés qui suffisent à produire des différences de récoltes considérables, me paraissent merveilleusement appropriées à des cas de ce genre. Ainsi l'*Aspergillus* est nettement impressionné par une proportion de nitrate d'argent égale à $\frac{1}{1000000}$ du poids du liquide artificiel ; or dans l'eau pure le chlorure de sodium ne peut déceler que $\frac{1}{100000}$ de sel d'argent, et dans les dissolutions salines, une proportion beaucoup plus forte. C'est ainsi que, n'ayant pu réussir à développer l'*Aspergillus* dans un liquide artificiel approprié, contenu dans un vase d'argent, j'ai dû en conclure que l'argent se dissout dans ce liquide, et pourtant les réactifs de ce métal n'y donnèrent point de précipité.

Découvrir la forme du composé d'un élément chimique dans un milieu liquide en dissolution est un problème ordinairement fort délicat, quelquefois insoluble par les méthodes ordinaires. Or l'action d'un élément chimique sur le développement des Mucédinées dépend de la forme du composé de cet élément. La méthode d'analyse par ces petits organismes trouve donc encore ici une application toute naturelle. Par exemple, on pourrait, dans certains

liquides, distinguer par les Mucédinées l'azote à l'état d'acide nitrique ou d'ammoniaque, de l'azote à l'état d'acide nitreux ou d'acide cyanhydrique. Si l'expérience vérifiait l'hypothèse que j'ai énoncée dans mon Mémoire original, que l'action nuisible de l'acide sulfurique sur le développement de l'*Aspergillus* est due à l'effet propre de l'acide nitrique déplacé, l'étude du développement de cette Mucédinée pourrait nous éclairer sur le partage réciproque des acides et des bases dans une dissolution.

Mais je n'insiste pas davantage sur cet ordre de faits dont l'expérience seule peut fixer la valeur.

*Comment les résultats obtenus sur la végétation de l'*Aspergillus *se rattachent aux lois générales de la chimie des végétaux.* — Abordant des analogies d'un ordre plus élevé, je vais indiquer rapidement les rapports qui existent entre les faits consignés dans ce Mémoire et les lois générales de la physiologie.

Bien que la question des générations spontanées soit aujourd'hui complétement épuisée, peut-être n'est-il pas sans intérêt de faire remarquer que mes recherches sur l'*Aspergillus* achèvent de renverser l'hypothèse fondamentale de l'hétérogénie : dans cette doctrine on est obligé d'admettre que la spontéparité ne se produit que dans les matières organiques naturelles : M. Pasteur a fait voir que cette hypothèse est contraire aux faits, puisque les organismes inférieurs se développent spontanément dans les milieux artificiels comme dans les milieux naturels. Cependant il restait ce fait important, que la vie progressait plus lentement dans les liquides artificiels que dans les matières naturelles, de sorte que celles-ci paraissaient avoir une force d'organisation supérieure à celle des milieux artificiels, hypothèse assez conforme à la doctrine de l'hétérogénie. Que devient cette hypothèse, s'il est prouvé, comme je le crois, du moins en ce qui concerne les Mucédinées, qu'un milieu artificiel convenablement choisi est

plus apte à organiser la matière que les substances les plus putrescibles?

D'autre part, mes résultats sur l'*Aspergillus* ne sont que le développement et l'extension, en un sens, des résultats de M. Pasteur sur la végétation des organismes inférieurs dans des milieux artificiels : ils confirment donc pleinement, quoique indirectement, la découverte par laquelle ce savant porta des coups décisifs aux théories de Berzélius et de Liebig sur les fermentations.

Ainsi que nous l'avons remarqué précédemment, les grands végétaux empruntent leur carbone, leur hydrogène, leur oxygène à l'acide carbonique et à la vapeur d'eau, tandis que les Mucédinées prennent ces éléments au sucre.

Mais à part cette différence profonde, l'étude de ces deux sortes de végétaux nous révèle des analogies fort remarquables : tandis que l'acide nitrique ou l'ammoniaque, l'acide phosphorique, la potasse font partie des milieux artificiels propres aux grands végétaux et aux organismes inférieurs, l'azote de l'acide nitreux et de l'acide cyanhydrique n'est point assimilable par ces deux sortes d'être vivants.

En dehors de ces résultats communs, il en est d'autres, acquis pour les seuls organismes inférieurs qui font pressentir des faits analogues pour les grands végétaux, et qui prouvent que la théorie chimique des phénomènes de la vie est plus avancée pour les petits végétaux que pour les grandes plantes :

1° La végétation des Mucédinées dans les milieux artificiels m'a donné des récoltes relativement plus fortes que celles qu'on obtient dans les milieux naturels; au contraire, pour les grands végétaux, on est très-loin d'avoir obtenu dans les sols artificiels un développement aussi abondant que dans les terrains naturels.

2° J'ai pu rendre constantes à $\frac{1}{20}$ près les récoltes d'*Aspergillus* avec engrais complet, et j'ai obtenu entre le poids *des récoltes* et le poids de certains éléments du milieu arti-

ficiel des relations numériques constantes : les expériences sur les végétaux supérieurs n'ont point approché de cette précision : il me semble aussi que les auteurs de ces expériences ne se sont pas toujours préoccupés autant que moi de déterminer l'erreur relative de leurs procédés, élément qui a une si grande importance dans la discussion des résultats de recherches précises.

3° J'ai eu soin, dans mes expériences sur l'influence des oxydes minéraux sur la végétation, de supprimer du milieu complet un seul *oxyde* à la fois, de sorte que les effets observés se rapportent légitimement à cet oxyde; au contraire, dans les expériences analogues qui ont été entreprises sur les grands végétaux, cette condition n'a pas toujours été remplie : souvent un sel formé de deux oxydes a été supprimé en entier, et on ne sait auquel des deux éléments se rapporte l'effet obtenu.

4° J'ai pu mesurer les effets des divers éléments du milieu artificiel sur la végétation par des rapports bien supérieurs aux rapports correspondants des expériences qui ont eu pour objet les grands végétaux.

5° Outre les éléments dont la synthèse a constaté l'intervention directe dans la végétation des grandes plantes, j'ai découvert plusieurs éléments essentiels à la formation de l'*Aspergillus :* la magnésie, l'acide sulfurique, l'oxyde de zinc, l'oxyde de fer, la silice; l'un d'eux principalement, l'oxyde de zinc, n'a pas été signalé jusqu'ici comme élément essentiel à la vie des êtres organisés.

6° J'ai rendu manifeste l'intervention, dans la vie de l'*Aspergillus*, de certains éléments essentiels en proportions extrêmement petites, principe qui ne se dégageait pas aussi nettement des expériences relatives aux grands végétaux.

7° On ne s'est guère préoccupé jusqu'ici de l'influence de l'acidité ou de l'alcalinité des terrains sur les grands végétaux; or on sait depuis longtemps quel rôle joue la nature

acide ou alcaline des milieux dans le développement des êtres inférieurs.

Ces considérations nous conduisent naturellement à cette conclusion : puisque les phénomènes (sauf ceux qui concernent l'assimilation du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène) qui ont été étudiés à la fois dans les grands végétaux et dans les Mucédinées présentent des analogies complètes, n'est-il pas probable que les faits de même ordre observés jusqu'ici dans les seules Mucédinées se reproduisent chez les grands végétaux? Et si les individus placés aux extrémités opposées de la série des végétaux nous ont paru tellement semblables au point de vue chimique, comment ne pas espérer appliquer ces analogies à tout le règne végétal?

A un point de vue très-général, les phénoménes chimiques de la vie de l'*Aspergillus* peuvent se résumer en deux mots : d'une part, cet organisme consomme du sucre et de l'oxygène comme les animaux; de l'autre, il exige l'intervention d'oxydes minéraux ($AzH^4O$ ou $AzO^5$, $PhO^5$, KO, MgO, $SO^3$, ZnO, FeO, $SiO^3$) de même ordre que les oxydes assimilables par les végétaux supérieurs ($CO^2$, HO, $AzH^4O$ ou $AzO^5$, $PhO^5$, KO). C'est ainsi que les êtres vivants inférieurs rentrent dans la loi que posa, il y a trente ans, l'auteur de l'*Essai de statique chimique des êtres organisés,* et que de nouveaux composés chimiques paraissent devoir y rentrer également. La loi de M. Dumas, agrandie en deux sens, par les études chimiques sur les organismes inférieurs, demeure, avec son caractère primitif, la loi fondamentale de la chimie rationnelle des êtres vivants.

Ces considérations sont étroitement liées aux prôgrès de la science agricole : car la connaissance exacte du milieu propre au développement de chaque espèce de plante tend à substituer à l'empirisme les pratiques de culture rationnelles. Le système d'engrais chimiques de M. Ville repose sur ce principe; souvent on a exprimé des craintes sur l'*insuffisance* possible de ces engrais pour alimenter la végé-

tation. Mes recherches expérimentales ont confirmé cette prévision : il est bien improbable que les grands végétaux puissent se contenter de trois ou quatre éléments minéraux, alors que les Mucédinées, organismes plus simples, exigent ces mêmes éléments et d'autres encore. Mais en même temps mes recherches indiquent qu'on pourra un jour en toute sûreté substituer des engrais chimiques, convenablement choisis, aux engrais naturels, puisque les milieux artificiels ne sont pas moins aptes que les milieux naturels à donner à la végétation toute sa vigueur.

On peut conclure encore de mes recherches que le milieu le plus propre au développement d'un végétal est moins approprié aux besoins d'un autre végétal, et que si l'on sème les germes de ces deux espèces dans ce milieu, la première s'y développera seule, ou du moins finira par envahir le milieu tout entier aux dépens de la seconde. C'est au moins ce que l'expérience a prouvé à l'égard des moisissures : l'*Aspergillus* semé dans un milieu parfaitement approprié s'y développe seul; les germes du *Penicillium* qui se trouvent dans l'air ou qu'on y sème parallèlement ne peuvent prendre le dessus. Mais si la composition du milieu est légèrement modifiée, le *Penicillium* envahit d'ordinaire la surface du liquide en tout ou en partie (p. 268).

Appliquons ce principe aux espèces parasites qui vivent sur les végétaux ordinaires :

Si un végétal est semé dans un terrain chimiquement identique avec le milieu qui lui est le mieux approprié, la substance de ce végétal contiendra les mêmes éléments, elle sera moins appropriée aux besoins de tout autre végétal, et les parasites dont les germes pullulent dans l'air ne pourront s'y implanter. Mais si la composition du terrain s'écarte de celle de ce milieu type, des parasites pourront envahir le végétal, comme l'oïdium la vigne, le botrytis la pomme de terre, etc., si la matière du végétal modifiée convient à leur développement. Sans doute on peut trou-

ver des remèdes empiriques contre ces fléaux, mais le moyen rationnel de les détruire radicalement ne serait-il pas de ramener le sol à la composition du milieu type du végétal que l'on cultive?

En résumé, l'emploi rationnel des engrais, si ces vues sont exactes, serait le plus sûr moyen d'assurer à chaque culture des rendements maxima en temps ordinaire, et de prévenir ces grandes perturbations physiologiques qui, sous le nom d'épidémies, viennent ravager de temps à autre de florissantes cultures.

Les considérations générales que je viens d'exposer paraîtront sans doute un peu vagues; elles ne sont en effet fondées pour la plupart que sur l'induction; mais elles s'appliquent à un ordre de faits si obscur encore et si important, que j'ai cru ne devoir rejeter aucun élément capable d'y porter quelque lumière.

Du moins ces considérations justifient, j'en ai la conviction, ce que j'ai avancé dans mon Mémoire complet, c'est-à-dire que la méthode synthétique est plus féconde pour l'étude des Mucédinées que pour celle des grands végétaux, et que les résultats relatifs aux petits organismes peuvent préparer les voies pour l'étude des phénomènes de la vie chez les végétaux supérieurs.

## ÉTUDES PHYSIOLOGIQUES SUR LA GRAINE DE VERS A SOIE;

PAR M. E. DUCLAUX,

Professeur suppléant à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

Dans un premier Mémoire (1), j'ai montré que la vie des œufs de vers à soie, depuis la ponte jusqu'à l'éclosion, pouvait être divisée en deux périodes, différentes entre

(1) *Annales de l'École Normale supérieure*, t. VI, 1869.

elles par le travail physiologique qui s'opère dans la graine, et dont la seconde, celle où se produit l'évolution de l'embryon, et qui aboutit à la naissance du jeune ver, ne commence et ne poursuit son cours régulier qu'à la condition d'avoir été séparée de la première par une époque de froid et d'hibernation véritable. J'ai fait voir depuis, dans une communication faite à l'Académie des sciences (1), que l'action du froid, qui, d'après mes premiers résultats, était nécessaire pour que la graine pût éclore, était en même temps suffisante pour cela, c'est-à-dire qu'en exposant, avant l'hiver, de la graine à un froid artificiel suffisamment prolongé, on pouvait amener son éclosion à une époque où les lois de la nature la condamnent encore à l'immobilité et au repos. Je viens, aujourd'hui, apporter les preuves de ce fait, indiquer les conditions dans lesquelles cette éclosion prématurée est la plus prompte et la plus régulière, et corroborer mes premières conclusions en montrant que s'il est possible de raccourcir beaucoup, à l'aide du froid, la première période de la vie de la graine, on peut, par contre, l'allonger presque indéfiniment en la soustrayant à l'action de cet agent physiologique. On est donc maître, en vertu de ce double résultat, de l'éclosion d'une graine annuelle quelconque.

Celle dont je me suis servi est la même graine blanche *race sina*, dont il est question dans mon premier travail. Introduite dans le Puy-de-Dôme depuis plus de cinquante ans, et élevée depuis lors en petites éducations par des sériciculteurs peu soigneux, il est vrai, mais qui n'en connaissaient point d'autre, elle a présenté le singulier phénomène d'avoir traversé, en gardant sa pureté originelle, la désastreuse période pendant laquelle la maladie contagieuse des corpuscules dévastait, presque aux portes de l'Auvergne, les nombreuses magnaneries des Cévennes. Et, encore

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 1021

aujourd'hui, il existe, dans notre département, des éducations entières dans lesquelles le micrographe le plus soigneux ne découvrirait pas un seul corpuscule. Ma graine était dans ce cas, et provenait d'une éducation bien réussie. Elle a été partagée en lots égaux, dont les uns ont été conservés à l'ordinaire comme témoins, et les autres ont été soumis à divers traitements dont le récit va suivre.

## § I. — Conditions de l'éclosion prématurée de la graine.

Trente-trois lots de graines, de $0^{gr},300$ chacun ont été mis à des intervalles égaux et laissés pendant des temps variables dans une glacière où on les préservait le plus possible de l'action de l'humidité, puis retirés et introduits dans une couveuse, où ils séjournaient jusqu'au moment de l'éclosion, qui était plus ou moins régulière et plus ou moins complète. On comptait chaque jour le nombre de vers éclos dans chaque lot, et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

| NUMÉRO d'ordre. | AGE de la graine au moment de la mise à la glacière. | TEMPS du séjour au froid. | TEMPS écoulé depuis la sortie de la glacière jusqu'à la mise à l'étuve | AGE de la graine au moment de la mise à l'étuve | TEMPS du séjour à l'étuve jusqu'au moment de l'éclosion. | DURÉE de l'éclosion. | PROPORTION de graines écloses. | AGE de la graine à la fin de l'éclosion. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Jours. | Jours. | Jours. | Jours. | Jours. | Jours. | P. 100. | Jours. |
| 1 | 5 | 15 | 45 | 65 | ∞ | // | 0(1) | // |
| 2 | 5 | 15 | 60 | 80 | ∞ | // | 0(1) | // |
| 3 | 5 | 15 | 75 | 95 | ∞ | // | 0(1) | // |
| 4 | 5 | 30 | 45 | 80 | ∞ | // | 0(1) | // |
| 5 | 5 | 30 | 60 | 55 | ∞ | // | 0(1) | // |
| 6 | 5 | 30 | 75 | 110 | 35 | 30 | 25(1) | 185 |
| 7 | 5 | 45 | 45 | 95 | 20 | 40 | 14 | 155 |
| 8 | 5 | 45 | 60 | 110 | 18 | 40 | 52 | 170 |
| 9 | 5 | 45 | 75 | 125 | 14 | 30 | 83 | 170 |
| 10 | 5 | 60 | 45 | 110 | 15 | 25 | 80 | 150 |
| 11 | 5 | 60 | 60 | 125 | 10 | 25 | 83 | 160 |
| 12 | 5 | 60 | 75 | 140 | 10 | 16 | 83 | 166 |
| 13 | 20 | 15 | 45 | 80 | ∞ | // | 0(1) | // |
| 14 | 20 | 15 | 60 | 95 | ∞ | // | 0(1) | // |
| 15 | 20 | 15 | 75 | 110 | 48 | 30 | 23 | 190 |
| 16 | 20 | 30 | 45 | 95 | 30 | 45 | 7 | 170 |
| 17 | 20 | 30 | 60 | 110 | 28 | 40 | 44 | 180 |
| 18 | 20 | 30 | 75 | 125 | 18 | 35 | 71 | 180 |
| 19 | 20 | 45 | 45 | 110 | 17 | 34 | 74 | 150 |
| 20 | 20 | 45 | 60 | 125 | 12 | 30 | 83 | 167 |
| 21 | 20 | 45 | 75 | 140 | 10 | 25 | 88 | 175 |
| 22 | 20 | 60 | 45 | 125 | 10 | 8 | 87 | 145 |
| 23 | 20 | 60 | 60 | 140 | 10 | 7 | 90 | 160 |
| 24 | 20 | 60 | 75 | 165 | 10 | 6 | 90 | 175 |
| 25 | 35 | 15 | 45 | 95 | ∞ | // | 0(1) | // |
| 26 | 35 | 15 | 60 | 110 | 35 | 35 | 26 | 180 |
| 27 | 35 | 15 | 75 | 125 | 25 | 30 | 69 | 185 |
| 28 | 35 | 30 | 45 | 110 | 27 | 30 | 56 | 167 |
| 29 | 35 | 30 | 60 | 125 | 22 | 26 | 76 | 175 |
| 30 | 35 | 30 | 75 | 140 | 18 | 22 | 85 | 180 |
| 31 | 35 | 45 | 45 | 125 | 13 | 26 | 90 | 165 |
| 32 | 35 | 45 | 60 | 130 | 13 | 17 | 85 | 170 |
| 33 | 35 | 45 | 75 | 155 | 12 | 10 | 87 | 177 |

(1) Ce lot, enlevé de l'étuve et conservé pendant l'hiver avec les lots témoins, a éclos complétement le même jour que ceux-ci, au printemps suivant.

La première remarque à faire sur ce tableau est la netteté et la régularité des résultats qu'il présente, régularité qui se retrouve, du reste, dans la marche des éclosions. Si l'on étudie, en effet, pour l'un quelconque de ces lots, la série des rapports formés en divisant le nombre de vers nés chaque jour par le nombre total des vers éclos, on constate chez tous le parallélisme le plus complet. Voici, par exemple, pour les lots 22, 12 et 10, dont les temps d'éclosion, qui sont respectivement de 8, 16 et 25 jours, croissent en progression simple, la proportion des vers éclos par périodes de un jour pour le premier, de deux pour le second, et de trois jours pour le troisième :

| N° 22. | N° 12. | N° 10. |
|---|---|---|
| 1 jour, 4 p. 100. | 2 jours, 3 p. 100. | 3 jours, 6 p. 100. |
| 2 jours, 23 » | 4 » 22 » | 6 » 28 » |
| 3 » 62 » | 6 » 56 » | 9 » 51 » |
| 4 » 84 » | 8 » 81 » | 12 » 76 » |
| 5 » 90 » | 10 » 88 » | 15 » 87 » |
| 6 » 93 » | 12 » 95 » | 18 » 96 » |
| 7 » 96 » | 14 » 97 » | 21 » 98 » |
| 8 » 99 » | 16 » 99 » | 24 » 99 » |

La ressemblance de ces nombres obtenus dans des conditions très-éloignées les unes des autres et des conditions normales prouve que les éclosions lentes du tableau ne sont pas des éclosions maladives, et témoigne que, dans tous les essais, des forces physiologiques ont seules été en jeu. J'ajoute que, dans deux années consécutives, je suis retombé à peu près sur les mêmes résultats, aussi présenté-je avec confiance le tableau qui précède comme pouvant fournir la connaissance assez précise des conditions dans lesquelles on devra se placer quand on voudra avoir de la graine prête à éclore en proportion déterminée à un

moment quelconque. Quant à l'étude du meilleur moyen d'obtenir une éclosion complète et rapide, elle va résulter des observations suivantes :

1° *Influence de l'âge de la graine au moment de la mise à la glacière.* — Pour dispenser le lecteur de se reporter au tableau qui précède, j'en transcrirai ici, en modifiant un peu la disposition des nombres, les résultats les plus concluants au point de vue qui nous occupe, en faisant remarquer que ces résultats ne sont pas isolés et que la conclusion que nous pourrions tirer de l'étude des autres lots serait absolument la même que celle à laquelle nous allons être conduits.

Les lots suivants ont été mis, à des âges différents, dans la glacière où ils ont séjourné six semaines, et n'ont été mis à l'étude que six semaines après leur sortie de la glacière :

| NUMÉROS d'ordre. | AGE de la graine au moment de la mise à la glacière. | TEMPS du séjour à l'étuve avant l'éclosion | DURÉE de l'éclosion. | PROPORTION de graines écloses | AGE de la graine à la fin de l'éclosion. |
|---|---|---|---|---|---|
| | Jours. | Jours. | Jours. | P. 100. | Jours. |
| 7 | 5 | 20 | 40 | 14 | 155 |
| 19 | 20 | 17 | 34 | 74 | 150 |
| 31 | 35 | 13 | 26 | 90 | 165 |

On voit qu'il faut bien se garder d'exposer de la graine au froid dans les premiers jours qui suivent la ponte. A ce moment, en effet, la graine respire, comme nous le savons, avec beaucoup d'activité, sa teinte change et passe du jaune à la couleur lie de vin ; on comprend que le froid ne peut que lui être nuisible. Mais elle entre, au bout de trois semaines ou d'un mois, dans une espèce de repos, et l'expérience montre que l'introduction à la glacière peut alors, et à partir de ce moment là, se faire sans danger.

2° *Influence du temps du séjour à la glacière.* — J'extrais comme précédemment du tableau général les nombres suivants qui se rapportent à la graine mise au froid 20 jours après la ponte, et chauffée 45 jours après sa sortie de la glacière :

| NUMÉROS d'ordre. | TEMPS du séjour à la glacière. | TEMPS du séjour à l'étuve avant l'éclosion. | DURÉE de l'éclosion. | PROPORTION de graines écloses. | AGE de la graine à la fin de l'éclosion. |
|---|---|---|---|---|---|
| | Jours. | Jours. | Jours. | Pour 100. | Jours. |
| 13 | 15 | ∞ | " | 0 | " |
| 16 | 30 | 30 | 45 | 7 | 170 |
| 19 | 45 | 17 | 34 | 74 | 150 |
| 22 | 60 | 10 | 8 | 87 | 145 |

On voit que, sur cette graine, 15 jours de glacière sont complétement insuffisants pour donner naissance au mouvement de formation de l'embryon, que 30 jours suffisent à peine, et qu'il faut 45 jours ou deux mois de séjour au froid pour produire une éclosion régulière et complète. Avec de la graine exposée plus jeune au froid, il faudrait prolonger davantage le séjour à la glacière pour produire le même effet que sur la graine ci-dessus; mais inversement avec de la graine plus vieille il faut moins longtemps : c'est ce qui résulte du tableau du paragraphe qui précède, envisagé à ce point de vue.

Enfin si la graine est encore plus âgée, si c'est, par exemple, de la graine normale, ayant passé régulièrement l'été et l'automne, et arrivée à l'hiver, le temps de l'exposition au froid nécessaire pour la faire éclore complétement est encore plus court. Ainsi de la graine maintenue à température constante jusqu'au 5 janvier, et refroidie pendant seulement huit jours, à ce moment-là, a *présenté une* éclosion normale. La graine conservée, comme

le font d'ordinaire les éducateurs, c'est-à-dire dans une pièce sèche et non chauffée, n'a même pas besoin d'un froid aussi prolongé, mais elle ne peut s'en passer d'une manière absolue.

3° *Influence du temps écoulé depuis la sortie de la glacière jusqu'à la mise à l'étuve.* — On voit en se rapportant au tableau général, ordonné précisément pour mettre en évidence cette influence, qu'il n'est pas indifférent de mettre de la graine à l'étuve plus ou moins longtemps après son exposition au froid. Chauffés trop tôt, les œufs de vers à soie peuvent, comme le prouvent les expériences 4, 5, 6, ou 13, 14 et 15, oublier l'influence du froid, reprendre leur vie normale pour éclore seulement au printemps suivant. Le froid avait pourtant agi sur eux, et sur quelques-uns, sinon sur tous, l'impulsion était donnée, car si on lui laisse le temps de se continuer, en ne mettant la graine à la couveuse que deux mois et demi après la sortie de la glacière, on provoque l'éclosion. Ce phénomène, moins marqué pour les autres lots est pourtant général, et toutes les graines soumises à l'action du froid, même celles qui, traitées convenablement, peuvent avoir l'éclosion la plus régulière, exposées trop tôt à l'action de la chaleur, éclosent mal et longuement. Sous ce rapport ces résultats sont tout à fait identiques à ceux que j'ai obtenus dans mon premier Mémoire, sur les graines normales ayant subi un hiver régulier, et qui éclosent d'autant plus mal qu'elles sont mises plus tôt à l'étuve. La ressemblance entre ces deux catégories d'essais si différents en apparence, se poursuit dans l'aspect des graines non écloses; et dans les lots chauffés trop tôt, que leur hibernation ait été naturelle ou forcée, on trouve, ainsi que je l'indique dans mon Mémoire, un grand nombre d'œufs renfermant un embryon formé, séparé de sa coque, mais n'ayant pas eu la force d'en sortir, et arrêté dans son évolution. De plus, ces lots fournissent en plus grande abon-

dance que d'ordinaire des vers qui sortent avec cette couleur rousse, si redoutée des éducateurs, qui la considèrent avec raison, je crois, comme un témoin du mauvais traitement que l'on a fait subir à la graine.

Mais tous ces phénomènes disparaissent lorsque la mise à l'étuve est faite un temps assez long après la sortie de la glacière. Le tableau général prouve que pour cela six semaines ou deux mois d'intervalles suffisent, et il peut se résumer dans les trois expériences 22, 23 et 24 qui montrent que l'on peut obtenir l'éclosion normale d'une graine cent quarante-cinq jours ou quatre mois et demi environ après la ponte, en l'exposant à l'âge de vingt jours dans une glacière où elle séjournera deux mois et d'où elle sortira pour être chauffée au bout de six semaines. En diminuant toutes ces périodes, on peut avoir des vers plus tôt, mais l'éclosion devient lente et incomplète. En les allongeant l'éclosion s'améliore, mais le bénéfice est faible comme le montre le tableau, et, en somme, les conditions que je viens d'indiquer sont celles qui permettent d'obtenir, dans le temps le plus court, une éclosion à très-peu près normale.

La vie de la graine peut donc être réduite à quatre mois et demi.

## § II. — Conditions de l'éclosion tardive d'une graine.

D'après ce que nous venons de voir, l'action du froid est nécessaire et suffisante pour faire commencer à l'intérieur de l'œuf la période d'évolution de l'embryon. On sait, d'ailleurs, qu'une fois commencée, cette période poursuit presque fatalement son cours, activée par la chaleur, retardée par le froid, mais jamais arrêtée, et une graine dans cet état est condamnée à éclore ou à périr dans un temps relativement assez court. La conclusion naturelle à

tirer de ces faits, c'est que si l'on veut conserver une graine longtemps, il faut empêcher l'embryon de commencer à s'y former, et pour cela la soustraire à l'action du froid.

Qu'une telle pratique fût possible, c'est ce que semblaient indiquer les phénomènes présentés par les graines sud équatoriales. On sait en effet généralement, depuis 1867 ou 1868, que ces graines, pondues dans le sud de l'Amérique à une époque qui correspond à nos mois d'octobre et de novembre, embarquées presque immédiatement, traversant la ligne pendant notre hiver, et n'arrivant en France qu'au printemps, n'éclosent d'ordinaire que l'année qui suit leur arrivée. Le même fait se produit pour les graines expédiées de France au Chili, qui, comme les premières, restent dix-huit et vingt mois sans éclore. Il était naturel de penser que cet effet était dû à ce que les graines n'avaient pas subi d'hiver, et M. Perrotet, en 1842, avait prouvé la justesse de cette opinion en montrant que ces graines pouvaient éclore l'année même de leur arrivée, moyennant une exposition préalable au froid. Mais pour mettre cette conclusion à l'abri de toute espèce d'objections relatives au changement de climat et de saison des deux côtés de l'équateur, j'ai voulu reproduire le même fait sur de la graine indigène.

Dans ce but, j'ai conservé de la graine, à partir du moment de la ponte, à une température voisine de 20 degrés, jusqu'au commencement de février et de mars, et je l'ai exposée alors à l'action du froid pendant un temps variable. Puis, je l'ai abandonnée à elle-même, dans un caveau frais, mais où la température s'est peu à peu élevée jusqu'à 20 degrés, durant les journées exceptionnellement chaudes de juin et de juillet, de sorte que la graine est arrivée ainsi, et sans chauffage artificiel, à son éclosion. Voici le tableau qui représente les résultats obtenus :

| NUMÉROS d'ordre. | MISE à la glacière. | SORTIE de la glacière. | JOUR de l'éclosion. | DURÉE de l'éclosion. | PROPORTION des graines écloses. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Jours. | Pour 100. |
| 1 | 1er février. | 1er avril. | 15 juillet. | 5 | 80 |
| 2 | Id. | 1er mai. | Id. | 5 | 78 |
| 3 | 1er mars. | Id. | Id. | 7 | 60 |
| 4 | Id. | 1er juin. | 27 juillet. | 5 | 80 |

D'après les résultats fournis par la première partie de ce travail, il est certain que deux et trois mois de séjour à la glacière étaient beaucoup plus que suffisants pour rendre l'éclosion possible. Avec une graine aussi vieille, quinze jours ou même huit eussent suffi. Mais j'ai voulu me rapprocher des conditions dans lesquelles se trouve tout naturellement la graine pendant l'hiver, où, deux et trois mois durant, elle reste dans un repos presque absolu. On voit, du reste, par l'époque commune de l'éclosion des lots 1, 2 et 3, que le temps de séjour à la glacière est assez indifférent, et par le lot n° 4 que l'on ne gagne pas quinze jours de retard dans l'éclosion en laissant la graine au froid pendant un mois de plus.

Mais le phénomène est le même que pour les graines sud équatoriales, et il demeure démontré que la vie de la graine peut être allongée beaucoup, jusqu'à dix-huit et vingt mois.

## Conclusions.

En se basant sur les résultats qui précèdent et sur ceux que j'ai consignés dans ma première étude, on peut donc distinguer, dans la vie de la graine annuelle de vers à soie, deux époques distinctes par le travail physiologique qu'elles voient s'accomplir. Dans la première, la respiration des *œufs d'abord* très-active au moment du changement de

couleur, se ralentit de plus en plus. La graine s'endort peu à peu d'une espèce de sommeil pendant lequel elle perd très-peu de son poids et sent à peine l'influence des agents extérieurs. Elle peut alors admirablement résister au manque d'air, pourvu qu'il ne soit pas trop prolongé, aux variations de température, pourvu qu'elles ne soient ni trop brusques ni trop multipliées. Cet état dure jusqu'au moment de l'intervention du froid, mais alors l'aspect du phénomène change : la graine se réveille, sa respiration s'accélère et se rapproche de plus en plus, par sa nature intime, comme par son intensité, de celle des êtres vivants. L'embryon se forme peu à peu, et le travail complexe et délicat dont la graine est alors le siége lui donne, vis-à-vis des agents extérieurs, une sensibilité qu'elle n'avait pas auparavant. Ainsi elle redoute alors davantage les effets de l'asphyxie, les variations de température lui sont tout à fait funestes. Le froid continu gêne son évolution, mais est impuissant à l'arrêter. Quant à la chaleur, elle la demande bien graduée et ménagée, sans quoi elle éclot mal, donne des vers faibles et teintés de roux (1).

Cette seconde période de la vie de la graine échappe donc presque totalement à l'action de la chaleur ou du froid, et on ne peut pas, sans péril, en abaisser la durée au-dessous des trois mois ou trois mois et demi qu'elle exige d'ordinaire. Mais en revanche, on reste parfaitement maître d'agir sur la première, évidemment moins importante, de réduire à vingt jours sa durée normale de cinq mois ou de l'allonger à un an et demi et plus. Il suffit pour cela d'accélérer ou de retarder l'action du froid, et les résultats consignés plus haut donnent sur les moyens à employer toutes les indications nécessaires. On peut donc

(1) Il est utile de remarquer que le développement des corpuscules dans la graine, insensible dans la première période, s'accélère dans la seconde, et devient très-actif dans les jours qui précèdent l'éclosion, d'après les expériences de M. Pasteur.

résumer l'ensemble du travail par ces deux propositions :

Pour empêcher une graine d'éclore, il faut la conserver depuis le moment de la ponte à une température comprise entre 16 et 20 degrés centigrades, et l'exposer au froid trois mois environ avant le jour de l'éclosion.

Pour faire éclore une graine avant l'époque normale il faut lui faire subir l'action du froid pendant deux mois, quelque temps après la ponte, et la mettre ensuite à l'étuve huit jours avant le jour voulu de l'éclosion.

Je n'ai pas besoin de faire remarquer que ces propositions ne s'appliquent qu'à la graine annuelle. On sait, en effet, qu'il y en a dont l'éclosion ne nécessite nullement l'action d'un froid naturel ou artificiel. Telles sont les graines bivoltines (1) et polyvoltines, ou bien encore les graines soumises à cette singulière opération, dont la réussite est attestée par plusieurs éducateurs, et qui consiste à faire subir aux œufs un frottement énergique exercé au moyen d'une brosse. Les graines ainsi traitées, donnent paraît-il un mois après l'opération, une éclosion partielle. On sait enfin qu'il y a, tous les ans, dans les graines annuelles, quelques pontes isolées qui éclosent en l'absence de toute intervention du froid. Mais il n'en est pas moins démontré que le froid est l'agent physiologique qui, d'ordinaire, suivant qu'il est présent ou absent, provoque ou empêche l'éclosion d'une graine annuelle, et qu'il en est la condition nécessaire et suffisante.

---

(1) La respiration des graines bivoltines, étudiée par le procédé indiqué dans mon premier travail, se montre très-différente de celle des graines annuelles, et, évaluées avec la même unité que dans ce Mémoire, les variations de son activité se traduisent par les nombres suivants :

| | Jours. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Age de la graine.... | 1 | 2 | 4 | 9 | 12 | 15 | 16 |
| Activité respiratoire. | 30 | 36 | 39 | 60 | 100 | 300 | éclosion. |

On voit que cette respiration ressemble, avec une activité plus grande, à *celle de la graine* annuelle dans les jours qui précèdent l'éclosion.

Le lien étroit qui réunit cette dernière conclusion aux résultats de mes études sur la respiration des œufs de vers à soie a fait qu'après y être arrivé, je l'ai considérée et annoncée comme nouvelle. J'aurais peut-être dû songer que dans l'infinie variété de tentatives auxquelles on a soumis, depuis quelques milliers d'années que l'on fait de la sériciculture, une matière aussi précieuse que la graine des vers à soie, quelques-uns des faits que je croyais avoir découverts avaient déjà été observés.

Ainsi l'action bienfaisante du froid sur les graines est connue depuis très-longtemps des Chinois et des Japonais, et les auteurs de Traités de sériciculture de ces deux contrées insistent tous sur l'utilité de laisser les graines en plein vent depuis le mois d'août jusqu'à celui qu'ils appellent *de la gelée*, et même pendant ce mois, c'est-à-dire jusqu'au 5 janvier ou au 3 février. Dans tous les cas, il est bon de faire prendre en hiver un bain à la graine dans un bassin d'eau froide. « Suivant les districts et l'état de la température, on donne le bain la nuit qui suit tantôt le premier, tantôt le trentième jour du mois *de la gelée*. Fait-il très-froid le matin, on veille à ce que l'eau ne gèle pas, en couvrant soigneusement le baquet; vers midi, on retire la graine de l'eau, et on la suspend à l'air pour la faire sécher (1). »

Quant à la nécessité de l'action du froid pour produire l'éclosion d'une graine rebelle, elle paraît avoir été mise hors de doute pour la première fois par Perrotet, dont j'ai raconté plus haut l'expérience d'après M. Pasteur. J'ai su depuis, par un article de M. V. Barca, inséré dans la *Rivista settimanale di Bachicoltura* (2), que la pratique d'exposer une graine au froid aussitôt après la ponte était répandue dès l'année 1865 dans le pays de Bergame. Enfin

(1) Io-san-fi-rok, de Morikuni, traduction Hoffmann; Paris, 1848.

(2) Numéro du 3 avril 1871.

dans une brochure publiée en 1869, M. A. Gianelli, de Faido, poursuivant le même but que Perrotet, celui de faire éclore des graines ultra-équatoriales l'année même de leur arrivée, a été conduit au même procédé, et, ignorant sans doute les essais de Bergame, a montré que ce procédé était applicable aussi aux graines du pays. Mais toutes ces tentatives, faites un peu au hasard, donnaient des résultats discordants; les éclosions étaient lentes et irrégulières. M. Gianelli, dont les essais paraissent avoir été les plus sérieux, a pourtant nettement reconnu l'influence du temps écoulé entre la sortie et la mise à l'étuve.

La connaissance complète et synthétique du phénomène de l'éclosion, qui ressort de mes expériences, permet d'indiquer et d'éviter les causes d'insuccès qu'ont rencontré ces expérimentateurs; elles expliquent en même temps un grand nombre de faits rencontrés dans la pratique des essais précoces, sur lesquels il serait trop long d'insister. J'espère, en outre, que l'industrie séricicole tirera profit de la facilité qui lui est offerte d'avoir des graines prêtes à éclore à un moment quelconque de l'année, soit en conservant convenablement celles de l'année précédente, soit en traitant d'une façon déterminée celles de l'année courante. Les éducations estivales ou automnales ne sont pas, je le sais, sympathiques aux éducateurs, qui reprochent à toutes les graines nées en dehors des conditions ordinaires une certaine faiblesse et une tendance à périr de la maladie des morts flats. Je crois que cette tendance, qui s'est rencontrée trop souvent pour qu'il soit possible de la méconnaître et qui vient, par exemple, tous les ans, troubler les résultats des essais précoces, tient à une mauvaise hibernation de la graine, et qu'elle disparaîtrait si l'on accordait à cette période importante de la vie de l'œuf l'attention qu'elle mérite. J'ai au moins toujours vu dans mes essais la graine que j'avais exposée à la glacière se montrer plus vigoureuse *que celle* que j'avais conservée dans les conditions ordi-

naires, et cette année, un lot de graine, provenant d'une éducation où il y avait eu des morts flats, confié après séjour dans la glacière aux soins de M. le comte de Rodez, directeur de la magnanerie expérimentale de Ganges (Hérault), a réussi aux essais précoces. Si l'on songe que la flacherie est toujours menaçante dans ces essais, que ma graine en portait si bien le germe que quelques vers en sont morts pendant l'éducation, et qu'une graine identique, mais conservée comme à l'ordinaire, a complétement échoué dans une éducation qui en a été faite en mai dans les environs de Clermont, on sera disposé à croire qu'un froid prolongé exerce sur les graines une action salutaire.

On a vu que cette opinion est ancienne chez les Chinois et les Japonais, et voici comment ils la justifient. « On sait, » dit, à propos du bain froid que l'on fait subir aux grai- » nes, l'auteur japonais cité tout à l'heure, on sait que les » œufs naturellement faibles ne se développent pas, les » plus vigoureux seulement résistent, et peuvent, après » leur éclosion, reproduire une race également vigou- » reuse. » Qu'une pareille sélection se produise quelquefois, c'est ce qui n'est pas douteux, et en voici un exemple très-probant. Dans une éducation qui avait donné des morts flats en grand nombre, mais où la pébrine n'était pas apparue, j'ai conservé les plus beaux cocons pour le grainage, et j'ai séparé la graine obtenue en deux parties, celle qui provenait des papillons tout à fait sains, et celle qu'avaient fourni les papillons dont l'estomac renfermait le ferment en chapelets témoin de la maladie des morts flats. Ces deux graines, conservées côte à côte, ont été mises ensemble à l'étuve et ont éclos le même jour. Or, dans la première, il y a eu 12 p. 100 seulement de non-éclosions, tandis que la seconde en a présenté 50 p. 100. Supposons-les mélangées, et les vers qui en seraient sortis auraient été meilleurs que la graine. La sélection se fait donc naturellement dans les œufs. Le froid la rend-elle plus parfaite?

c'est ce que l'on serait tenté de croire en remarquant que, dans les lots refroidis, la proportion des non-éclosions est en général supérieure à ce qu'elle est dans les graines normales. Mais en l'état actuel, il serait imprudent de se prononcer. C'est un sujet qui réclame de nouvelles études.

## RECHERCHES SUR L'ÉTAT SOLIDE;

PAR M. J. MOUTIER.

Communiqué à l'Académie des Sciences, le 26 décembre 1870.

M. Clausius a démontré récemment (1) le théorème suivant, qui se rapporte au mouvement stationnaire d'un système quelconque de points matériels, c'est-à-dire à un mouvement dans lequel les positions et les vitesses des points ne changent pas toujours dans le même sens, mais restent entre de certaines limites :

*La force vive moyenne d'un système est égale à son viriel.*

Si l'on considère un corps comme un assemblage de points matériels en mouvement, ces points exercent des actions mutuelles et sont en outre soumis à des forces extérieures. Le *viriel* peut alors se séparer en deux parties, dont l'une se rapporte aux forces intérieures, l'autre aux forces extérieures; M. Clausius les désigne sous les noms de *viriel intérieur* et de *viriel extérieur*.

Le viriel intérieur est la demi-somme des produits que l'on forme en multipliant la distance $r$ de deux points quelconques par la force $\varphi(r)$ qui agit entre ces deux points

$$\tfrac{1}{2}\Sigma r\varphi(r).$$

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, *p.* 1315.

Lorsque les forces extérieures se réduisent, ce qui est le cas ordinaire, à une pression uniforme $p$ exercée sur la surface du corps, le viriel extérieur a pour valeur, en désignant par $v$ le volume du corps,

$$\tfrac{3}{2}pv.$$

De sorte que si l'on désigne par $h$ la force vive du mouvement appelé *chaleur*, le théorème de M. Clausius a pour expression

$$h = \tfrac{1}{2}\Sigma r\varphi(r) + \tfrac{3}{2}pv. \tag{1}$$

Cette proposition générale paraît devoir jouer un rôle considérable dans l'étude des forces intérieures. Le but de ce Mémoire est d'indiquer quelques-unes des conséquences qui paraissent découler du théorème de M. Clausius.

*Conséquence relative aux corps solides.* — Si l'on désigne par $m$ le poids d'un corps, par T la température absolue que possède ce corps, par K la chaleur spécifique absolue du corps, indépendante, d'après M. Clausius, de l'état physique du corps, la quantité de chaleur réellement existante à l'intérieur du corps est

$$m\mathrm{KT},$$

et, si l'on représente par E l'équivalent mécanique de la chaleur, la force vive qui correspond à cette quantité de chaleur est

$$h = m\mathrm{KTE}. \tag{2}$$

La relation précédente peut alors s'écrire

$$m\mathrm{KTE} = \tfrac{1}{2}\Sigma r\varphi(r) + \tfrac{3}{2}pv. \tag{3}$$

Par suite, si le corps se dilate sous la pression constante $p$ et passe de la température T à la température infiniment voisine $\mathrm{T} + d\mathrm{T}$, en prenant le volume $v + dv$,

$$m\mathrm{KE}\,d\mathrm{T} = \tfrac{1}{2}d\Sigma r\varphi(r) + \tfrac{3}{2}p\,dv. \tag{4}$$

D'un autre côté, pour élever ainsi la température du corps, il faut lui fournir la quantité de chaleur

$$mC\,dT,$$

en appelant C la chaleur spécifique vulgaire mesurée sous la pression constante $p$.

Cette quantité de chaleur se décompose, d'après M. Clausius, en trois parties : la première, $mK\,dT$, est l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps; la seconde, $\frac{1}{E}\,p\,dv$, est la chaleur consommée par le travail externe, et la troisième, $\frac{1}{E}\,d\lambda$, est la chaleur consommée par le travail intérieur $d\lambda$. Si l'on appelle, pour abréger, équivalent calorifique du travail A l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur, $A = \frac{1}{E}$,

$$(5) \qquad mC\,dT = mK\,dT + A\,p\,dv + A\,d\lambda.$$

Lorsqu'il s'agit, en particulier, des corps solides, le travail externe est négligeable par rapport au travail interne. Le viriel extérieur est négligeable par rapport au viriel intérieur, et les équations (4) et (5) peuvent s'écrire plus simplement :

$$(6) \qquad mK\,dT = \tfrac{1}{2}A\,d\Sigma r\varphi(r),$$

$$(7) \qquad mC\,dT = mK\,dT + A\,d\lambda.$$

La combinaison de ces deux équations donne immédiatement

$$(8) \qquad m(C - 3K) = A[d\lambda - d\Sigma r\varphi(r)].$$

La relation qui existe entre la chaleur spécifique vulgaire et la chaleur spécifique absolue d'un corps solide dépend donc de la relation qui existe entre les accroissements du travail intérieur et du viriel intérieur. On n'a

pu, jusqu'ici, exprimer le travail intérieur en fonction des forces intérieures $\varphi(r)$; si une telle évaluation nous échappe d'une manière générale, il n'est peut-être pas impossible cependant d'obtenir une expression, sinon exacte, du moins approchée du travail intérieur, lorsqu'il s'agit d'un corps solide, pris à une température suffisamment éloignée du point de fusion.

Lorsque le corps solide éprouve une dilatation infiniment petite, la distance de deux points matériels, qui était primitivement $r$, devient $r + dr$; les forces égales et contraires $\varphi(r)$ qui s'exercent entre ces deux points donnent lieu à un travail égal à $\varphi(r)\,dr$, d'après un théorème connu de mécanique. Le travail total qui correspond au volume entier du corps est

$$\Sigma\varphi(r)\,dr.$$

Or, si l'on suppose que la force $\varphi(r)$ éprouve une variation insensible lorsque la température s'élève d'une quantité infiniment petite, le travail élémentaire $\varphi(r)\,dr$ est alors sensiblement égal à l'accroissement de la fonction $r\varphi(r)$, de sorte que le travail total effectué par les forces intérieures, pour une dilatation infiniment petite, est sensiblement égal à l'accroissement du viriel intérieur ou $d\Sigma r\varphi(r)$. Si l'on regarde le travail intérieur comme étant égal au travail $\Sigma\varphi(r)\,dr$ effectué par les forces intérieures

$$d\lambda = d\Sigma r\varphi(r),$$

il en résulte

$$C = 3K. \tag{9}$$

On arrive donc à cette conclusion :

Si l'on considère le travail intérieur effectué par un corps qui éprouve une dilatation infiniment petite, sous pression constante, comme le résultat des travaux élémentaires effectués par les forces intérieures pendant la dilatation,

et si l'on suppose de plus que les forces intérieures n'éprouvent que des variations insensibles, la chaleur spécifique sous pression constante est le triple de la chaleur spécifique absolue.

S'il existe des corps qui remplissent ces conditions, en désignant par $\varpi$ le poids atomique de l'un de ces corps supposé simple, ou le poids atomique moyen, si le corps est composé, on doit avoir

$$C\varpi = 3K\varpi.$$

D'après la loi de Dulong et Petit, le premier de ces produits $C\varpi$ est sensiblement constant pour un grand nombre de corps, les métaux, les alliages, par exemple; d'ailleurs la loi de Dulong et Petit, appliquée par M. Clausius aux chaleurs spécifiques absolues, consiste en ce que le produit $K\varpi$ est une quantité constante pour tous les corps.

On ne connaît jusqu'à présent, d'une manière exacte, la chaleur spécifique absolue d'aucun corps; dans la relation (5), la chaleur consommée par le travail interne est inconnue. On a supposé cette chaleur négligeable dans les gaz simples permanents, et on a déduit dans ce cas les valeurs des chaleurs spécifiques absolues de la relation (5), en supposant $d\lambda = 0$; la chaleur spécifique absolue ainsi déterminée, dans l'hypothèse d'un travail interne insensible, n'est autre chose que la chaleur spécifique du gaz sous volume constant.

On adopte, en général, pour le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz simples permanents, le nombre 1,41, de sorte que si l'on désigne par $C_1$ la chaleur spécifique vulgaire d'un gaz simple permanent, sous pression constante, on a, d'une manière approchée,

$$\frac{C_1}{K} = 1,41,$$

$$K = \frac{C_1}{1,41}.$$

Si l'on désigne par C et $C_1$ les chaleurs spécifiques vulgaires d'un même corps supposé à l'état solide et à l'état de gaz, on doit avoir, d'après la relation (9),

$$C = \frac{3}{1,41} C_1 = 2,12 C_1,$$

ou bien

$$C\varpi = 2,12 C_1 \varpi.$$

J'ai essayé de montrer, dans une précédente étude (1), que les propriétés des gaz parfaits s'expliquent d'une manière générale en prenant pour le rapport des deux chaleurs spécifiques

$$\frac{C_1}{K} = \frac{3}{2}.$$

Dans ce cas, la relation (9) conduit à

$$C = 2 C_1,$$

ou

$$C\varpi = 2 C_1 \varpi.$$

S'il existe, par conséquent, des corps solides satisfaisant aux conditions indiquées précédemment (p. 309), le produit de la chaleur spécifique vulgaire de ces corps à l'état solide par leur poids atomique s'ils sont simples, ou par leur poids atomique moyen s'ils sont composés, doit être environ le double du produit constant que l'on obtient en multipliant la chaleur spécifique vulgaire des gaz simples permanents, sous pression constante, par leur poids atomique; cette relation est établie depuis longtemps.

Ainsi on peut rendre compte d'une manière générale des résultats offerts par la loi de Dulong et Petit, appliquée aux chaleurs spécifiques vulgaires, selon que l'on considère

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 247

les corps à l'état solide ou à l'état de gaz permanents, au moyen du théorème de M. Clausius, en considérant le travail intérieur effectué par un corps solide, qui se dilate sous pression constante, comme la somme des travaux effectués par les forces intérieures pendant la dilatation, et en admettant en outre que les forces intérieures n'éprouvent que des variations insensibles par le fait de la dilatation.

*Autre expression du viriel intérieur : cohésion.* — Le viriel intérieur peut se mettre sous une autre forme. Supposons d'abord la matière continue et répandue d'une manière uniforme à l'intérieur du corps.

Prenons un point A à l'intérieur du corps; imaginons un cône infiniment délié ayant le point A pour sommet, appelons $\sigma$ l'élément sphérique intercepté par ce cône sur la surface d'une sphère ayant pour rayon l'unité et pour centre le point A. Décrivons du même centre deux autres sphères avec les rayons $u$ et $u + du$; l'élément de volume découpé par ces deux sphères sur le cône est $\sigma u^2 du$.

L'action exercée par cet élément sur le point A est de la forme

$$\sigma u^2 f(u) du,$$

et la portion du viriel intérieur $\Sigma r\varphi(r)$, relative au point A et à l'élément $\sigma u^2 du$, est de la forme

$$\sigma u^3 f(u) du,$$

où $f(u)$ représente une fonction inconnue de la distance.

Si l'on considère la matière située à l'intérieur de l'une des nappes du cône infinitésimal, la portion du viriel intérieur, relative au point A et à la matière située à l'intérieur du cône, est de la forme

$$\sigma \int_0^{u_1} u^3 f(u) du,$$

$u_1$ désignant la longueur de la génératrice interceptée à l'intérieur du corps. En réalité, la fonction $f(u)$ doit décroître rapidement avec la distance, de sorte que si l'on désigne par $\varepsilon$ une distance limite, très-petite d'ailleurs, pour laquelle $f(\varepsilon)$ devient insensible, l'intégrale précédente peut se remplacer par

$$\sigma \int_0^{\varepsilon} u^3 f(u)\, du.$$

Si l'on considère la matière distribuée autour du point A, il faut alors remplacer $\sigma$ par $4\varpi$, et la portion du viriel intérieure, relative au point A et à la matière environnante, est

$$4\varpi \int_0^{\varepsilon} u^3 f(u)\, du,$$

pour tous les point situés à une distance de la surface extérieure du corps supérieure à $\varepsilon$.

Si l'on mène par tous les points de la surface du corps des normales à la surface, et qu'on prenne sur toutes ces normales à l'intérieur du corps la longueur $\varepsilon$ supposée très-petite, le corps se trouve partagé en deux parties, un noyau intérieur et une enveloppe très-mince. La distance limite $\varepsilon$ à partir de laquelle les forces moléculaires cessent d'être sensibles, étant supposée très-faible, on pourra négliger, dans une première approximation, la différence qui existe entre le viriel intérieur du corps tout entier et le viriel intérieur du noyau. Cette manière de voir peut d'ailleurs s'appuyer sur ce fait que la chaleur spécifique d'un corps, pris en masse, est la même que la chaleur spécifique du corps réduit en fine poussière; cela conduit à penser que le rayon d'activité moléculaire est probablement inférieur de beaucoup aux dimensions mêmes des poussières solides dont on a mesuré les chaleurs spécifiques.

D'après cela, si l'on conçoit un élément de volume $\omega$

pris à l'intérieur du corps, la portion du viriel intérieur relative à cet élément et à la matière qui l'environne est de la forme

$$4\varpi\omega\int_0^a u^3 f(u)\,du,$$

et, par conséquent, pour le corps tout entier dont le volume est $v$,

$$4\varpi v\int_0^\varepsilon u^3 f(u)\,du$$

représentera quatre fois le viriel intérieur $\frac{1}{2}\Sigma r\varphi(r)$, puisque l'on aura compté deux fois le terme relatif à deux points quelconques du corps.

Une expression analogue s'applique également au viriel intérieur, lorsqu'on admet un autre mode de constitution du corps solide. Dans un précédent travail (p. 311), j'ai admis, avec plusieurs physiciens, que la matière était formée par des atomes de volume invariable, séparés par l'éther; j'ai supposé cet éther en mouvement autour des atomes, qui peuvent conserver des positions mutuelles invariables, ou s'écarter très-peu de positions moyennes invariables, tant que la température reste constante.

Si l'on suppose que les forces intérieures s'exercent entre les différentes parties de l'éther, et, si l'on désigne par $\psi$ le volume invariable occupé par les atomes, le volume $v$ de l'expression précédente doit être remplacé par le volume de l'éther $v-\psi$ et l'intégrale précédente doit être remplacée par une somme de termes discontinus; mais, si l'on désigne par $\rho$ une valeur moyenne, on pourra poser

$$\Sigma r\varphi(r)=\rho(v-\psi),$$

et l'équation (3) pourra alors s'écrire dans le cas des corps solides, où le viriel extérieur est négligeable,

$$(10)\qquad m\mathrm{KTE}=\tfrac{1}{2}\rho(v-\psi).$$

Le premier membre de cette équation représente un travail, la variable $p$ représente donc une force rapportée à l'unité de surface; cette force n'est autre chose que la force appelée par M. Hirn *pression interne* ou *cohésion*.

La notion de la pression interne ou de la cohésion a été introduite dans la thermodynamique par M. Hirn, qui la définit ainsi : « J'ai nommé *pression interne* la somme des intensités de toutes les forces qui, dans un corps, tendent à rapprocher les atomes, et qui ainsi fait avec la pression externe, positive ou négative, équilibre à l'action répulsive du calorique (1). » Dans son dernier Mémoire sur la thermodynamique (2), l'auteur s'exprime ainsi à propos de la vapeur d'éther : « Cet élément, que j'ai appelé la *pression interne*, et qui constitue de fait la *cohésion* d'une vapeur, prend en effet des valeurs tellement élevées dans les vapeurs fortement comprimées ou très-denses, qu'on commettrait les erreurs les plus grossières en essayant encore d'appliquer à ces corps les anciennes lois de la physique, à peine correctes pour les gaz eux-mêmes. »

En tenant compte de la pression interne ou cohésion, M. Hirn a déduit d'ailleurs des principes de la thermodynamique une relation générale qui contient les lois de Mariotte et de Gay-Lussac comme cas particulier (3). Si l'on appelle $p$ la pression externe, R la pression interne ou cohésion, $v$ le volume apparent d'un corps, $\psi$ le volume invariable occupé par les atomes, et T la température absolue, on a, d'après M. Hirn, pour un même corps, quel que soit d'ailleurs son état physique,

$$\frac{(R+p)(v-\psi)}{T} = \text{const.} \qquad (11)$$

Lorsqu'il s'agit des corps solides, R est incomparable-

(1) *Exposition analytique et expérimentale*, 1865, p. 336.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XI, p. 90.
(3) *Exposition analytique et expérimentale*, 1865, p. 90 et suiv.

ment plus grand que $p$, et cette relation se réduit en fait à

$$\frac{R(v-\psi)}{T} = \text{const.}$$

La force $\rho$, définie précédemment, satisfait donc à l'équation de M. Hirn (11); cela justifie l'expression de cohésion employée pour désigner cette force $\rho$.

*Cohésion et coefficient d'élasticité.* — En prenant les dérivées par rapport à la température des deux membres de l'équation (10), on obtient la nouvelle relation

$$2mKE = \rho \frac{dv}{dT} + (v-\psi)\frac{d\rho}{dT}.$$

D'après la définition de la cohésion, il est clair que si les forces intérieures $\varphi(r)$ n'éprouvent pas de variation sensible, par le fait d'une dilatation très-petite, il en est de même pour la cohésion. Le dernier terme est donc négligeable pour les corps solides qui satisfont à la loi de Dulong et Petit ou à la relation (9); dans ce cas, la cohésion a sensiblement pour valeur

$$\rho = \frac{2mKE}{\left(\frac{dv}{dT}\right)}.$$

Or, si la cohésion est constante ou sensiblement constante, d'une manière plus exacte, il en est de même de $\frac{dv}{dT}$, ce qui exige que $v$ soit une fonction linéaire de T, ou de la température $t$ comptée à partir de la glace fondante; on retrouve ainsi la formule usuelle

$$v = v_0(1+\alpha t),$$

où $v_0$ est le volume du corps à la température de la glace *fondante et* $\alpha$ le coefficient de dilatation cubique.

On déduit de cette relation

$$\frac{dv}{dT} = \frac{dv}{dt} = v_0 \alpha,$$

et, par suite,

$$\rho = \frac{2mKE}{v_0 \alpha}. \tag{12}$$

Si l'on reporte cette valeur de $\rho$ dans la relation (10), on déduit pour valeur de $\psi$, ou du rapport $\frac{\psi}{v}$,

$$\frac{\psi}{v} = 1 - \frac{v_0}{v} \alpha T.$$

A la température de la glace fondante, pour laquelle $T_0 = 273$,

$$\frac{\psi}{v_0} = 1 - \alpha T_0. \tag{13}$$

Le rapport $\frac{\psi}{v_0}$ est nécessairement positif, ce qui exige que le coefficient de dilatation cubique $\alpha$ soit inférieur à $\frac{1}{T_0} = \frac{1}{273}$, c'est-à-dire au coefficient de dilatation des gaz.

La théorie précédente conduit donc à ce résultat, d'accord avec l'expérience :

*Le coefficient de dilatation cubique des corps solides, pris à une température suffisamment basse, est sensiblement constant et plus petit que le coefficient de dilatation des gaz.*

En outre, *le coefficient de dilatation d'un corps solide est d'autant plus grand que le volume occupé par les atomes est une fraction plus petite du volume apparent du corps.*

Sans nous arrêter à calculer le rapport $\frac{\psi}{v_0}$, ce qui n'offre

aucune difficulté, et ne présente d'intérêt que si la théorie précédente est exacte, reprenons la valeur de la cohésion fournie par l'équation (12). Si l'on considère tous les corps simples sous leur poids atomique, on sait que le produit MK est constant, et, par suite :

*La cohésion d'un corps simple, pris à l'état solide, est inversement proportionnelle à la dilatation qu'éprouve, pour une élévation de température de* 1 *degré, le volume qui correspond au poids atomique.*

Le calcul de $\rho$ s'effectue sans difficulté, lorsque l'on connaît la densité du corps solide et son coefficient de dilatation; la capacité calorifique absolue se déduit de la loi de Dulong et Petit, en prenant l'hydrogène, par exemple, comme terme de comparaison. Le produit de la chaleur spécifique absolue de l'hydrogène, par son poids atomique, est sensiblement égal à 1,2, si l'on représente par 8 le poids atomique de l'oxygène, de sorte qu'il suffit de diviser 1,2 par le poids atomique d'un corps simple ou par le poids atomique moyen d'un corps composé pour avoir la capacité calorifique absolue de ce corps.

Considérons en général un corps sous l'unité de poids, $m = 1$ kilogramme; appelons $\Delta$ la densité du corps par rapport à l'eau, $6$ le coefficient de dilatation linéaire, $\varpi$ le poids atomique du corps supposé simple. On vient de voir que

$$K = \frac{1,2}{\varpi};$$

d'ailleurs le volume $v_0$ doit être exprimé en mètres cubes :

$$v_0 = \frac{0^{mc},001}{\Delta}, \quad E = 425, \quad \alpha = 36.$$

En portant ces valeurs dans l'équation (12),

$$\rho = \frac{2 \times 1,2 \times 425\Delta}{3 \times 0,0016\varpi} = 340000\,\frac{\Delta}{6\varpi}.$$

Cette valeur de $\rho$ est évaluée en kilogrammes par mètre carré; en la divisant par 1000000, on aura la valeur de $\rho$ en kilogrammes rapportée au millimètre carré. En désignant cette valeur par $\rho'$,

$$\rho' = 0,34 \frac{\Delta}{\epsilon\varpi}.$$

Le tableau suivant contient les résultats calculés pour quelques-uns des métaux dont on connaît le coefficient d'élasticité Q inscrit dans la dernière colonne du tableau; les valeurs de la densité $\Delta$ et du coefficient d'élasticité Q sont prises dans un tableau dressé par Wertheim, pour des métaux non recuits (1) :

| NOM DU MÉTAL. | $\Delta$ | $\varpi$ | $\epsilon$ | $\rho'$ | Q |
|---|---|---|---|---|---|
| Or..... | 18,889 | 98,2 | 0,000015 | 4359 | 8603 |
| Argent..... | 10,458 | 108 | 0,000019 | 1732 | 7411 |
| Platine..... | 20,513 | 98,5 | 0,000009 | 7867 | 15647 |
| Cuivre..... | 8,906 | 31,75 | 0,000017 | 5610 | 12200 |
| Fil de fer ordinaire. | 7,553 | 28 | 0,000011 | 8337 | 18613 |

Si l'on excepte l'argent, on voit que pour les autres métaux la valeur de $\rho'$ est très-sensiblement la moitié du coefficient d'élasticité; on ne peut prétendre à une exactitude absolue dans une comparaison de ce genre. La densité seule se rapporte à l'échantillon du métal dont le coefficient d'élasticité a été déterminé par l'expérience, le coefficient de dilatation a été pris dans les tables usuelles; de plus on l'a dit déjà, l'équation (12) ne fournit qu'une valeur approchée de la cohésion.

On voit que pour l'argent seul $\rho'$ est le quart du coefficient d'élasticité, lorsque l'on prend pour poids atomique

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 443.

de l'argent 108, celui du fer étant 28; mais on sait que ce nombre doit être dédoublé, d'après les recherches de M. Regnault sur les chaleurs spécifiques, et l'argent rentre ainsi dans la loi générale. Il est à remarquer que la relation $\rho' = \frac{1}{2}Q$, si elle est générale et applicable à tous les métaux, conduit relativement à l'argent à la même conclusion que la loi de Dulong et Petit, et cependant la relation $\rho' = \frac{1}{2}Q$ ne dépend en aucune manière de la loi des chaleurs spécifiques.

On peut énoncer, d'après ce qui précède, cette proposition :

*La cohésion est égale à la moitié du coefficient d'élasticité.*

Cette relation a le caractère d'une loi limite dont les corps solides se rapprochent d'autant plus qu'ils sont pris à des températures plus basses ou qu'ils sont plus voisins de l'état solide parfait.

*Influence de la température sur le coefficient d'élasticité.* — On sait, d'après les expériences de Wertheim [1] que le coefficient d'élasticité des métaux décroît en général à mesure que la température s'élève, sauf pour le fer et l'acier dont le coefficient d'élasticité augmente de zéro à 100 degrés, pour diminuer ensuite aux températures plus élevées. Il y a lieu de rechercher si la théorie précédente peut rendre compte de l'influence de la température sur le coefficient d'élasticité.

Reprenons la relation (10) :

$$v - \psi = 2mKE\frac{T}{\rho}.$$

La différentiation donne immédiatement :

$$dv = 2mKE\frac{\rho dT - T d\rho}{\rho^2},$$

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 445.

ou en posant comme précédemment, $\frac{dv}{dT} = v_0\alpha$,

$$dp = \frac{\rho v_0 \alpha}{2mKTE}\left(\frac{2mKE}{v_0\alpha} - \rho\right)dT.$$

Cette équation indique que, par suite d'une élévation de température, la cohésion augmente ou diminue suivant que le facteur compris dans la parenthèse est positif ou négatif. Si la cohésion est égale à la moitié du coefficient d'élasticité, ce coefficient doit décroître lorsque la température s'élève, si, à la température de la glace fondante, ce coefficent d'élasticité est supérieur à $\frac{4mKE}{v_0\alpha}$, c'est-à-dire au double de la cohésion calculée d'après la formule (12). A l'inspection du tableau, on voit, par exemple, que les coefficients d'élasticité du fer et du cuivre sont supérieurs au double de la cohésion, la théorie précédente semble donc indiquer une diminution dans les coefficients d'élasticité de ces deux métaux par suite d'une élévation de température, ce qui est en contradiction avec l'expérience dans le cas du fer. Il est aisé de voir que cette contradiction apparente entre la théorie et l'expérience résulte de valeurs inexactes attribuées aux coefficients de dilatation cubique.

Les expériences de Dulong et Petit donnent les coefficients moyens de dilatation linéaire entre o et 100 degrés, entre o et 300 degrés, pour trois métaux : le platine, le cuivre et le fer. Si l'on désigne par :

$a_1$ le coefficient de dilatation linéaire moyen entre o et 100 degrés,

$a_2$ le coefficient de dilatation linéaire moyen entre o et 300 degrés,

on a le tableau suivant :

| NOM DU MÉTAL. | $a_1$ | $a_2$ |
|---|---|---|
| Platine | 0,00000884 2 | 0,0000091 83 |
| Cuivre | 0,0000171 82 | 0,0000188 32 |
| Fer | 0,0000118 21 | 0,0000146 84 |

Si l'on appelle $\lambda_1$, la dilatation de l'unité de longueur entre o et 100 degrés, $\lambda_2$ la dilatation de l'unité de longueur entre o et 300 degrés, en posant $t_1 = 100$, $t_2 = 300$,

$$\lambda_1 = a_1 t_1,$$
$$\lambda_2 = a_2 t_2.$$

Mais, en général, la dilatation de l'unité de longueur $\lambda$ entre o et une température $t$ comptée à partir de la glace fondante est donnée par une formule parabolique

$$\lambda = at + bt^2 + \ldots\ldots$$

Les données ne permettent de déterminer que les deux constantes $a$ et $b$. On a, en effet :

$$\lambda_1 = at_1 + bt_1^2,$$
$$\lambda_2 = at_2 + bt_2^2.$$

En remplaçant $\lambda_1$ et $\lambda_2$ par les valeurs précédentes,

$$a_1 = a + bt_1,$$
$$a_2 = a + bt_2.$$

L'élimination de $b$ donne :

$$a = \frac{a_1 t_2 - a_2 t_1}{t_2 - t_1} = a_1 - \frac{(a_2 - a_1)t_1}{t_2 - t_1} = a_1 - \frac{a_2 - a_1}{2}.$$

*Or,* la constante $a$ n'est autre chose que le rapport $\frac{d\lambda}{dt}$

pour la température zéro ou le *coefficient vrai de dilatation linéaire à zéro*.

Le tableau suivant renferme les valeurs de ce coefficient $a$ et les valeurs des rapports $\frac{a_1 - a}{a_1}$, $\frac{a}{a_1}$ pour les métaux précédents :

| NOM DU MÉTAL. | $a$ | $\frac{a_1 - a}{a_1}$ | $\frac{a}{a_1}$ |
|---|---|---|---|
| Platine..... | 0,000008672 | $\frac{1}{53}$ | $\frac{52}{53}$ |
| Cuivre..... .... | 0,000016357 | $\frac{1}{56}$ | $\frac{55}{56}$ |
| Fer..... | 0,000010390 | $\frac{1}{8}$ | $\frac{7}{8}$ |

L'équation (12) assigne à la cohésion une valeur inversement proportionnelle au coefficient de dilatation cubique; par conséquent, si l'on désigne par $\rho$ la valeur de la cohésion déduite du coefficient $a_1$, telle qu'elle figure au tableau de la page 319, par $\rho'$ la valeur calculée au moyen du coefficient $a$ que l'on vient de déterminer

$$\frac{\rho'}{\rho} = \frac{a_1}{a}.$$

On déduit immédiatement de là les valeurs suivantes de $2\rho'$ :

| | |
|---|---|
| Platine.... ..... | 15842 |
| Cuivre..... | 11810 |
| Fer..... ..... | 19056 |

Pour le platine, la différence entre $2\rho'$ et le coefficient d'élasticité est extrêmement faible; il n'y a pas lieu de s'y arrêter.

Pour le cuivre, $2\rho'$ est inférieur au coefficient d'élasticité 12 200; le coefficient d'élasticité du cuivre diminue à partir de zéro lorsque le métal s'échauffe.

Pour le fer, $2\rho'$ est supérieur au coefficient d'élasticité 18613 ; le coefficient d'élasticité du fer diminue, lorsque la température s'élève au-dessus de zéro.

Ces résultats de la théorie sont conformes aux expériences de Wertheim.

*Coefficient d'élasticité des alliages.*— Une conséquence immédiate de la relation (12) s'applique aux alliages.

Si l'on appelle $m$ le poids d'un alliage, K sa chaleur spécifique absolue, $m_1$ le poids de l'un des métaux qui entrent dans l'alliage, $K_1$ sa chaleur spécique absolue, en admettant, avec M. Clausius [1] que l'alliage renferme autant de chaleur que ses éléments à la même température,

$$mK = \Sigma m_1 K_1.$$

Si la cohésion est égale, en général, à la moitié du coefficient d'élasticité Q, on a (12),

$$(14) \qquad Q = \frac{4mKE}{v_0 \alpha}.$$

$$mK = \tfrac{1}{4} AQ v_0 \alpha.$$

Par suite, en appelant $v_0$ le volume de l'alliage à zéro, $\alpha$ son coefficient de dilatation cubique, Q son coefficient d'élasticité, $v_1$, $\alpha_1$, $Q_1$ les éléments correspondants pour l'un des métaux qui entrent dans l'alliage, on aura finalement :

$$Q v_0 \alpha = \Sigma Q_1 v_1 \alpha_1.$$

Cette relation n'a pu être vérifiée, faute de données expérimentales.

*Sur une formule de M. Kupffer.* — L'équation (12), qui nous a fourni la valeur de la cohésion, conduit à une relation formulée par M. Kupffer.

Si l'on appelle $\delta$ le coefficient de dilatation linéaire d'un

---

(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, tr. Folie, t. I, p. 283.

corps solide, $\varepsilon$ l'allongement de l'unité de longueur d'un corps supposé prismatique sous un poids égal au sien, la formule donnée par M. Kupffer est

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{EC}{2\delta},$$

E désigne comme précédemment l'équivalent mécanique de la chaleur, C la chaleur spécifique (1).

D'après les lois de l'élasticité de traction, si l'on désigne par D le poids de l'unité de volume du prisme, par S la section et par Q le coefficient d'élasticité,

$$\varepsilon = \frac{sD}{Qs};$$

la relation précédente peut alors s'écrire

$$Q = \frac{ECD}{2\delta}.$$

Cette relation ne paraît pas avoir été établie jusqu'à présent d'une manière satisfaisante; Verdet s'exprime ainsi à ce sujet : « Il se peut que la formule de M. Kupffer soit l'expression empirique d'une relation que la théorie est impuissante à établir. Nous n'avons pas, en effet, prouvé que cette formule fût fausse, mais simplement qu'on ne pouvait la déduire d'aucun raisonnement *a priori* (2). »

Si l'on remarque que dans la relation (14),

$$m = v_0 D, \quad \alpha = 3\delta, \quad C = 3K,$$

cette relation (14) peut se mettre sous la forme

$$Q = \frac{4}{9}\frac{ECD}{\delta}.$$

Cette formule ne diffère de celle primitivement donnée

(1) Masson, *Sur la corrélation des propriétés physiques des corps* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LIII, p. 257).

(2) *Exposé de la théorie mécanique de la chaleur*, p. 135.

par M. Kupffer que par la substitution du coefficient $\frac{4}{9}$ à $\frac{1}{2}$; on a d'ailleurs insisté déjà sur le caractère de l'équation (12) et par suite de l'équation (14) comme loi limite; il n'y a donc pas lieu d'insister davantage sur ce rapprochement.

*Travail interne.* — La valeur trouvée précédemment pour la cohésion (12) conduit à une autre conséquence relative à l'expression de la chaleur consommée par le travail interne.

L'équation (8) donne pour les corps solides satisfaisant à la relation (9) $C = 3K$,

$$d\lambda = d\Sigma r\varphi(r);$$

en tenant compte de l'équation (6),

$$d\lambda = 2mKE\,dT.$$

D'après l'équation (12)

$$2mKE = \rho v_0 x,$$

et comme

$$dv = v_0 \alpha\, dT,$$

on obtient finalement pour expression du travail interne effectué lorsque le corps solide s'échauffe sous pression constante,

$$d\lambda = \rho\, dv. \tag{15}$$

On retrouve ainsi l'expression du travail interne donnée primitivement par M. Hirn [1]. Ce savant a été conduit à représenter d'une manière générale le travail interne par l'expression

$$d\lambda = R\,dv, \tag{16}$$

la pression interne R satisfaisant d'ailleurs à la relation (11).

---

(1) *Exposition analytique et expérimentale*, 1865, p. 305 et suiv.

En tenant compte de l'équation (5) et en négligeant d'ailleurs le travail externe, qui est ici sans importance, on obtient, pour valeur de la pression interne,

$$\dot{R} = \frac{m(C - K)}{\left(\frac{dv}{dt}\right)} E. \qquad (17)$$

La méthode proposée par M. Hirn pour mesurer la pression interne repose donc sur la connaissance de trois choses : la chaleur spécifique vulgaire sous pression constante, la chaleur spécifique absolue, et la loi de dilatation du corps sous pression constante.

La chaleur spécifique et la dilatation de cinq liquides différents, l'eau, le sulfure de carbone, le bichlorure de carbone, l'alcool et l'éther, ont été observées par M. Hirn entre des limites de température très-étendues (1). Le tableau suivant renferme quelques-uns des résultats relatifs au sulfure de carbone (2) ; les nombres de la troisième colonne se rapportent à 1 kilogramme du liquide.

| TEMPÉRATURE. | C | $\frac{dv}{dt}$ |
|---|---|---|
| 0..... | 0,23528 | 0,000000903285 |
| 50..... | 0,245787 | 0,000001049664 |
| 100..... | 0,261689 | 0,000001328o3 |
| 150..... | 0,278056 | 0,000001897o9 |
| 200..... | 0,29566 | 0,000002846o9 |

La chaleur spécifique absolue du sulfure de carbone se déduit de la loi de Dulong et Petit appliquée aux chaleurs spécifiques absolues (p. 318) ; le poids atomique moyen du

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 32.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XI, p. 95.

sulfure de carbone $CS^2$ est $\frac{38}{3}$; la chaleur spécifique absolue de ce liquide est donnée par la relation

$$\frac{38}{3} K = 1,2,$$

$$K = 0,094736.$$

On déduit aisément de la formule (17) les valeurs suivantes de la pression interne en atmosphères.

| Températures. | R. | |
|---|---|---|
| 0 ..... | 6396 | atmosphères. |
| 50 ..... | 5917 | » |
| 100..... | 5169 | » |
| 150..... | 3972 | » |
| 200..... | 2902 | » |

Lorsque l'on connaît deux valeurs de la pression interne à des températures différentes, on peut, comme l'a indiqué M. Hirn, déduire la valeur du volume invariable $\psi$ occupé par les atomes de la relation (11). Si l'on appelle R', $v'$ la pression interne et le volume du corps à une température absolue T', on a, en négligeant la pression externe,

$$\frac{R(v-\psi)}{T} = \frac{R'(v'-\psi)}{T'}.$$

Cette relation fait connaître immédiatement $\psi$.

Les volumes occupés par 1 kilogramme de sulfure de carbone à diverses températures sont donnés par le tableau suivant, emprunté à M. Hirn :

| Températures. | $v$. mc |
|---|---|
| 0 ..... | 0,00077332 |
| 50 ..... | 0,0008218 |
| 100..... | 0,0008805 |
| 200..... | 0,001075 |

En appliquant la loi précédente aux températures zéro et 50 degrés, on trouve

$$\psi = 0^{mc},000599;$$

en appliquant la même relation aux températures 50 et 100 degrés, on trouve

$$\psi = 0^{mc},000639,$$

valeur peu différente de la première. En continuant le même calcul pour des températures croissantes, on trouve pour $\psi$ des valeurs également croissantes; mais, comme ces valeurs diffèrent peu les unes des autres, on peut rejeter ce défaut de concordance absolue sur l'incertitude des déterminations expérimentales, et, par suite, on ne peut rien conclure relativement à la valeur de la méthode qui fournit les valeurs de la cohésion et du volume invariable occupé par les atomes.

Il n'en est pas de même en suivant un autre ordre de considérations. La relation (11) suppose le volume occupé par les atomes rigoureusement invariable; par suite, lorsque deux corps se combinent, le volume occupé par les atomes dans le corps composé est égal à la somme des volumes occupés par les atomes dans les éléments. Appliquons ce principe au sulfure de carbone.

Dans le sulfure de carbone $CS^2$, 6 kilogrammes de carbone sont unis à 32 kilogrammes de soufre pour former 38 kilogrammes de sulfure de carbone. Le volume occupé par les atomes dans 1 kilogramme de sulfure de carbone est donc la somme des volumes occupés respectivement par les atomes du carbone et du soufre dans des poids de ces deux corps, égaux à $\frac{6^{kg}}{38} = \frac{3^{kg}}{19}$ et $\frac{32^{kg}}{38} = \frac{16^{kg}}{19}$.

La densité par rapport à l'eau du carbone à l'état de diamant est environ 3,5; le volume du diamant, qui pèse $\frac{3}{19}$ de kilogramme, est égal à

$$\frac{3^{lit}}{19 \times 3,5} = 0^{lit},045.$$

Ce nombre est évidemment supérieur au volume occupé par les atomes du carbone. De même, en prenant pour la plus grande densité du soufre le nombre 2,03, qui correspond à la variété octaédrique,

$$\frac{16^{lit}}{19 \times 2,03} = 0^{lit},414$$

est une limite supérieure du volume occupé par les atomes de soufre dans un poids de soufre égal à $\frac{16}{19}$ de kilogramme.

Par suite, le volume occupé par les atomes dans 1 kilogramme de sulfure de carbone est au plus égal à la somme

$$0^{lit},045 + 0^{lit},414 = 0^{mc},000459.$$

Ce nombre est de beaucoup inférieur à la valeur de $\psi$ fournie par la méthode précédente.

On a vu que la pression interne du sulfure de carbone, déterminée par la méthode précédente, diminue à mesure que la température s'élève; ce résultat est en contradiction avec la relation (11).

Si l'on désigne par $\mu$ une quantité constante, cette relation peut s'écrire

$$R(v - \psi) = \mu T.$$

En différentiant cette équation,

$$R\,dv + (v - \psi)\,dR = \mu\,dT.$$

L'élimination de $\mu$ entre ces deux équations donne

$$\frac{dR}{dT} = \frac{R}{T(v - \psi)}\left(v - T\frac{dv}{dT} - \psi\right).$$

La relation (11) montre que la cohésion augmente ou diminue, lorsque la température s'élève, suivant que le volume $\psi$ est inférieur ou supérieur à $v - T\frac{dv}{dT}$. Les données *précédentes* fournissent immédiatement les valeurs de cette

fonction $p - T\frac{dp}{dT}$ à diverses températures pour le sulfure de carbone

| Températures. | $p - T\frac{dp}{dT}$. |
|---|---|
| | mc |
| 0 ..... | +0,000526 |
| 50..... | +0,000482 |
| 100..... | +0,000385 |
| 200..... | —0,000271 |

Comme la valeur de $\psi$ est nécessairement inférieure à $0^{mc},000459$, on peut conclure de là que la cohésion R augmente de zéro à 50 degrés. L'incertitude relative au sens de la variation de R commence à la température pour laquelle

$$p - T\frac{dp}{dT} = 0,000459,$$

de sorte que entre 50 et 100 degrés, on ne peut dire, d'après les valeurs précédentes, si R augmente ou diminue; mais comme R décroît nécessairement à 200 degrés, on peut dire qu'entre 50 et 200 degrés, la valeur de R a dû passer par un *maximum*, sans qu'il soit nécessaire de connaître la valeur véritable de $\psi$.

La discussion précédente montre donc que le travail interne effectué dans l'échauffement du sulfure de carbone entre zéro et 50 degrés, ne peut être représenté exactement par l'expression (16)

$$d\lambda = R\,dv,$$

si R satisfait à la relation (11) (1). Cette expression se trouve

(1) Dans le Mémoire de MM. Hirn et Cazin, *Sur la détente de la vapeur surchauffée* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 362), on trouve une nouvelle définition de la pression interne : « Admettons que le kilo» gramme de vapeur, en éprouvant une détente infiniment petite, produise » non-seulement le travail externe $Mpdv$, mais encore une certaine quan-

également en défaut dans d'autres circonstances, par exemple, lorsque l'eau se dilate entre zéro et 4 degrés. Dans ce cas, l'accroissement de volume $dv$ est négatif, tandis que d'après la relation (11), R est essentiellement positif, $R\,dv$ est donc négatif, et cependant le travail interne est positif; en effet, la chaleur spécifique vulgaire de l'eau est égale à l'unité, la chaleur spécifique absolue de ce liquide déduite de la loi de Dulong et Petit est sensiblement 0,4, la chaleur consommée en travail externe, quel que soit son signe, est insignifiante, par suite, la chaleur consommée en travail interne est environ 0,6 pour une élévation de température de 1 degré. Dans ce cas, on peut objecter que la dilatation de l'eau offre une anomalie, que l'orientation des molécules peut changer, et que ce mouvement représente alors le travail interne; il n'en résulte pas moins que l'expression $d\lambda = R\,dv$ est insuffisante dans ce cas particulier, et qu'elle

---

» tité de travail interne. Nous pouvons imaginer une certaine fonction R » de $v$ telle que $MR\,dv$ soit la mesure de ce travail interne. La quantité R » est une variable de même espèce que $p$ et que nous appellerons *pression* » *interne*. »

Mais un peu plus loin, les auteurs emploient la relation (11) déduite par M. Hirn des principes fondamentaux de la thermodynamique, en supposant que R représente « la somme de toutes les pressions internes tendant à rapprocher les parties du corps », et par suite, dans le Mémoire cité précédemment, R apparaît dans le calcul avec deux significations bien distinctes qui n'ont évidemment aucune relation entre elles *à priori*.

Dans son dernier Mémoire sur la thermodynamique (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XI, p. 20), M. Hirn représente également le travail interne par $R\,dv$; mais comme il est établi que les deux relations (11) et (16) n'existent pas nécessairement d'une manière simultanée pour un même corps, il semble utile, pour éviter toute confusion, de représenter par des signes différents ces deux quantités bien distinctes, désignées successivement sous le nom de pression interne.

Si l'on conserve la dénomination de pression interne ou de cohésion à la valeur de R définie par la relation (11), il semble nécessaire de désigner à l'avenir par une autre lettre le quotient du travail interne par l'accroissement de volume $\frac{d\lambda}{dV}$, si l'on tient à éviter toute confusion à l'avenir dans *ces questions si* difficiles de mécanique moléculaire.

l'est également dans le cas du sulfure de carbone, dont la dilatation n'offre pas l'anomalie observée pour l'eau.

On est même porté à croire que s'il a été possible de démontrer, dans le cas du sulfure de carbone, l'insuffisance de la relation (16), cela tient uniquement à ce que les deux éléments qui composent le liquide, le soufre et le carbone, nous sont connus tous deux à l'état solide, ce qui a permis de trouver une limite supérieure du volume occupé par les atomes, que l'on chercherait en vain pour d'autres liquides, tels que l'eau, l'alcool ou l'éther.

L'exemple du sulfure de carbone suffit pour montrer que, dans les liquides, le volume interatomique $v - \psi$ peut être relativement considérable; ainsi, dans le sulfure de carbone à zéro, le rapport $\frac{\psi}{v}$ est au plus égal à $\frac{0,000459}{0,000773}$ ou environ 0,6. Par suite, le rapport $\frac{v-\psi}{v}$ est au moins égal à 0,4; à zéro, le volume interatomique du sulfure de carbone est au moins égal aux quatre dixièmes du volume apparent du liquide.

Dans les corps solides, le rapport $\frac{\psi}{v}$ calculé d'après la formule (13) est beaucoup moindre; doit-on voir dans cette différence entre les corps solides et liquides, la raison pour laquelle l'expression du travail interne donnée par la relation (16) se trouve restreinte au cas des corps solides? Cette expression, bien qu'elle manque de généralité, peut servir à expliquer le dégagement de chaleur que l'on observe dans les transformations d'un même corps.

*Chaleur de transformation du soufre.* — Prenons comme exemple le soufre, sur lequel les travaux de MM. Ch. Sainte-Claire Deville et Regnault ont appelé depuis longtemps l'attention.

Les expériences de MM. Favre et Silbermann [1] nous

[1] *Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 447.

apprennent que la combustion de l'unité de poids du soufre prismatique dégage en moyenne 40 calories de plus que la combustion du même poids de soufre octaédrique. L'unité de poids du soufre prismatique dégage donc 40 calories en se transformant en soufre octaédrique, ou réciproquement, la transformation de l'unité de poids de soufre octaédrique en soufre prismatique absorbe 40 calories; voyons s'il est possible d'expliquer ce fait d'après les considérations qui précèdent.

Le travail interne effectué dans la transformation du soufre octaédrique en soufre prismatique, est, d'après ce qui précède,

$$\int_{\rho_0}^{\rho_1} \rho\, dv,$$

si l'on désigne par $\rho_0$ et $\rho_1$ les valeurs de $\rho$ qui se rapportent à ces deux états du soufre, octaédrique et prismatique. Comme les volumes spécifiques de ces deux variétés de soufre diffèrent peu, on peut supposer que $\rho$ varie peu (10) et représenter approximativement le travail interne par

$$\rho_0 (v_1 - v_0)\ (1),$$

---

(1) L'expression $\int_{\rho_0}^{\rho_1} \rho\, dv$ pourrait s'évaluer d'une manière plus exacte. Si l'on remplace $\rho$ par la valeur déduite de l'équation (10),

$$\int_{\rho}^{\rho_1} \rho\, dv = 2mKTE \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v - \psi} = 2mKTE \log\left(\frac{v_1 - \psi}{v_0 - \psi}\right).$$

Comme il peut exister de l'incertitude relativement à la détermination de $\psi$, il est peut-être plus commode de remarquer que le rapport $\frac{v_1 - \psi}{v_0 - \psi}$ étant peu différent de l'unité, on peut écrire approximativement

$$\log\left(\frac{v_1 - \psi}{v_0 - \psi}\right) = \log\left(1 + \frac{v_1 - v_0}{v_0 - \psi}\right) = \frac{v_1 - v_0}{v_0 - \psi};$$

alors

$$\int_{\rho_0}^{\rho_1} \rho\, dv = 2mKTE\, \frac{v_1 - v_0}{v_0 - \psi} = \rho_0 (v_1 - v_0).$$

$\nu_1$ et $\nu_0$ étant les volumes du même poids de soufre dans les deux variétés prismatique et octaédrique. La chaleur de transformation équivalente à ce travail est

$$Q = A\rho_0(\nu_1 - \nu_0) = \frac{2mK}{\nu_0 \alpha}(\nu_1 - \nu_0),$$

en remplaçant $\rho$ par la valeur déduite de l'équation (12).

Si l'on prend un poids de soufre égal à un kilogramme, que l'on appelle $\Delta_0$, $\Delta_1$ les densités par rapport à l'eau de ces deux variétés de soufre,

$$\nu_0 = \frac{0^{mc},001}{\Delta_0}, \quad \nu_1 = \frac{0^{mc},001}{\Delta_1};$$

$$Q = 2K\frac{\Delta_0 - \Delta_1}{\Delta_1 \alpha}.$$

La capacité calorifique absolue du soufre, est donnée par la loi de Dulong et Petit; le poids atomique du soufre étant 16,

$$K = \frac{1,2}{16}.$$

Les densités des deux variétés de soufre octaédrique et prismatique sont :

$\Delta_0 = 2,07$ (Marchand et Scheerer, Kopp),
$\Delta_1 = 1,98$ (Marchand et Scheerer) (1).

Les expériences de M. Fizeau apprennent, d'un autre côté, que le coefficient moyen de dilatation linéaire du soufre octaédrique suivant l'angle de 54°44′ avec les trois axes du cristal est, à la température de 40 degrés, égal à 0,0000641 3; la variation de ce coefficient pour 1 degré est

0,0000003348 (2).

(1) Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, t. I, p. 385.
(2) *Annuaire du Bureau des longitudes pour* 1870.

A la température de la glace fondante, ce coefficient a donc pour valeur

$$0,000064\,13 - 40 \times 0,000000\,3348 = 0,000050\,74.$$

Le coefficient de dilatation cubique est le triple de ce nombre

$$\alpha = 0,000\,15222.$$

En reportant ces différentes valeurs dans l'expression de Q, on trouve finalement

$$Q = 45 \text{ calories},$$

valeur peu différente du nombre déduit des expériences de MM. Favre et Silbermann.

*Sur la nature du mouvement calorifique.* — La relation qui existe entre la cohésion et le coefficient d'élasticité est assez simple pour que l'on songe à en rendre compte directement au moyen d'une hypothèse sur les forces intérieures.

L'analogie qui existe entre la chaleur et la lumière conduit à rechercher si le mouvement que nous appelons chaleur ne résulte pas, comme le mouvement qui constitue la lumière, de la vibration des particules éthérées.

Imaginons une molécule éthérée vibrant en ligne droite autour d'un point A ; cette molécule est sollicitée par une force dirigée vers le point A et proportionnelle à la distance variable $x$, qui la sépare du centre d'oscillation A. Représentons par $f$ la force relative à l'unité de distance, la force qui correspond à la distance $x$ est par conséquent $fx$. Désignons, en outre, par $a$ la distance maximum de la molécule au point A, ou l'amplitude de l'oscillation ; le travail effectué par la force variable $fx$ dans une demi-oscillation d'amplitude $a$, est

$$-f\int_a^0 x\,dx = \tfrac{1}{2}fa^2.$$

D'un autre côté, la molécule a une vitesse nulle à la distance $a$ du point A, et possède une vitesse maximum U, lorsqu'elle passe en ce point; si l'on appelle $m$ la masse de la molécule d'éther, l'accroissement de force vive (1) pour la demi-oscillation de la molécule est

$$\tfrac{1}{2}m\mathrm{U}^2,$$

et comme cet accroissement est égal au travail,

$$\tfrac{1}{2}m\mathrm{U}^2 = \tfrac{1}{2}fa^2.$$

Dans cette relation, $fa$ est la valeur maximum de la force variable qui agit sur la molécule d'éther; la valeur moyenne de cette force pendant la durée d'une demi-oscillation est

$$f' = \tfrac{1}{2}fa.$$

De même $\frac{1}{2}m\mathrm{U}^2$ est la force vive maximum que possède la molécule d'éther, la force vive moyenne pendant une demi-oscillation $\frac{1}{2}mv^2$ s'obtient aisément. Si l'on désigne par $u$ la vitesse de l'éther à l'instant $t$, le temps étant compté à partir de l'instant où le mobile se trouve à sa position extrême, c'est-à-dire à la distance $a$ du point A, la force vive à l'instant $t$ est $\frac{1}{2}mu^2$. Si l'on représente, en outre, par T la durée d'une oscillation ou d'une vibration simple, $\frac{\mathrm{T}}{2}$ sera la durée d'une demi-oscillation, et la force vive moyenne pendant une demi-oscillation aura pour valeur

$$\tfrac{1}{2}mv^2 = \frac{\tfrac{1}{2}m\displaystyle\int_0^{\frac{\mathrm{T}}{2}} u^2\,dt}{\tfrac{1}{2}\mathrm{T}} = \frac{m}{\mathrm{T}}\int_0^{\frac{\mathrm{T}}{2}} u^2\,dt.$$

(1) On entend ici par force vive la moitié du produit de la masse par le carré de la vitesse.

Mais, d'après la formule connue du mouvement vibratoire,

$$u = \mathrm{U} \sin \varpi \frac{t}{\mathrm{T}},$$

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = \frac{m \mathrm{U}^2}{\mathrm{T}} \int_0^{\frac{\mathrm{T}}{2}} \sin^2 \varpi \frac{\mathrm{T}}{t} \, dt = \tfrac{1}{4} m \mathrm{U}^2;$$

la force vive moyenne est donc égale à la moitié de la force vive maximum (1).

On obtient aisément, d'après les équations qui précèdent, la relation

$$f' a = 2 \times \tfrac{1}{2} m v^2.$$

Si l'on remplace la molécule d'éther par un élément plan $\sigma$ perpendiculaire à la trajectoire de la molécule, et que l'on représente par $\rho$ la valeur moyenne de la force rapportée à l'unité de surface, la valeur moyenne de la force relative à l'élément $\sigma$ est $\rho\sigma$. En remplaçant $f'$ par cette valeur dans l'équation précédente,

$$\rho \sigma a = 2 \times \tfrac{1}{2} m v^2;$$

la force vive $mv^2$ se rapporte alors à l'élément $\sigma$ de l'éther.

Pour le corps tout entier

$$\Sigma \sigma a = (v - \psi),$$
$$\rho (v - \psi) = 2 \Sigma \tfrac{1}{2} m v^2.$$

Si l'on regarde la force vive moyenne de l'éther pour le corps entier $\Sigma \frac{1}{2} m v^2$ comme équivalente à la chaleur totale

---

(1) Cette propriété a été l'objet d'une Note faisant suite à une *théorie de la chaleur dans l'hypothèse des vibrations*, communiquée à l'Académie des Sciences par M. Babinet, en 1866 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 581); elle était indiquée par de Sénarmont dans son cours à l'École Polytechnique (p. 404 de l'édition posthume; 1862).

réellement existante à l'intérieur du corps,

$$\Sigma \tfrac{1}{2} m v^2 = m\mathrm{KTE},$$
$$\rho(v - \psi) = 2m\mathrm{KTE},$$

on retrouve ainsi la relation (10).

Considérons de nouveau la molécule éthérée de masse égale à l'unité qui vibre autour du point A, à partir duquel nous comptons les distances variables de la molécule. Lorsque la molécule, marchant vers le point A, est à une distance $x$ de ce point, le mouvement est déterminé par la relation

$$-\frac{d^2x}{dt^2} = fx.$$

Supposons qu'à cette première force variable $fx$ vienne s'ajouter une seconde force $f_1$ très-petite par rapport à la première, de grandeur constante, dirigée vers le point A ; le mouvement de la molécule est alors déterminé par l'équation

$$-\frac{d^2x}{dt^2} = fx + f_1.$$

Cette équation devient en posant

$$x + \frac{f_1}{f} = z,$$
$$-\frac{d^2z}{dt^2} = fz.$$

Cette équation correspond à un mouvement vibratoire analogue au précédent, dans lequel le centre d'oscillation s'est déplacé de la quantité

$$\mathrm{AA}' = \frac{f_1}{f}.$$

En désignant comme précédemment par $a$ l'amplitude de la demi-oscillation, l'allongement de l'unité de longueur

est

$$\frac{AA'}{a} = \frac{f_1}{fa}.$$

D'ailleurs, la valeur moyenne de la force variable est

$$\rho = \tfrac{1}{2} fa;$$

si l'on appelle $l$ l'allongement de l'unité de longueur $\frac{AA'}{a}$,

$$l = \frac{f_1}{2\rho}.$$

L'allongement de l'unité de longueur est donc proportionnel à la traction $f_1$, et inversement proportionnel à la résistance $\rho$ qu'oppose le corps solide à l'extension; c'est là précisément la loi de l'élasticité de traction.

L'expérience indique qu'une traction $f_1$, exercée sur l'unité de section du fil, détermine un allongement de l'unité de longueur $l$ donnée par la formule

$$l = \frac{f_1}{Q},$$

dans laquelle Q désigne le coefficient d'élasticité de traction.

En comparant ces deux valeurs de $l$,

$$Q = 2\rho.$$

Ainsi, en considérant le mouvement calorifique à l'intérieur d'un corps comme le résultat du mouvement vibratoire de l'éther, on arrive à rendre compte de la relation simple qui existe entre le coefficient d'élasticité et la cohésion.

*Conséquences relatives aux gaz.* — Les considérations précédentes s'appliquent particulièrement aux corps solides; toutefois, le théorème fondamental de M. Clausius (1) s'applique à tous les états de la matière.

*Lorsqu'il s'agit* des solides et des liquides, la pression

externe est négligeable; il n'en est plus de même dans le cas des gaz. Si l'on représente alors le viriel intérieur par

$$\tfrac{1}{2}(\rho + p)(v - \psi)$$

l'équation (3) peut alors s'écrire

$$m\mathrm{KTE} = \tfrac{1}{2}(\rho + p)(v - \psi) + \tfrac{3}{2}pv. \tag{18}$$

Si l'on néglige $\rho$ et $\psi$, on retrouve la relation

$$pv = \tfrac{1}{2}m\mathrm{KTE},$$

au moyen de laquelle j'ai essayé, dans un précédent travail (1), d'expliquer les propriétés des gaz parfaits. J'avais essayé, dans ce Mémoire, d'établir une relation générale entre la cohésion, la pression externe, le volume apparent du corps, le volume occupé par les atomes et la quantité de chaleur réellement existante à l'intérieur du corps. Le remarquable théorème de M. Clausius met en évidence l'insuffisance de ma première démonstration et permet de définir d'une manière plus rationnelle la cohésion.

Si l'on rapproche la relation (18) de la relation

$$(\mathrm{R} + p)(v - \psi) = \tfrac{1}{2}m\mathrm{KTE},$$

employée dans le Mémoire cité, en négligeant le volume $\psi$ sans importance, lorsqu'il s'agit des gaz, on voit que

$$\tfrac{1}{2}(\rho + p)v + \tfrac{3}{2}pv = 2(\mathrm{R} + p)v,$$

ou

$$\rho = 4\mathrm{R},$$

de sorte que les résultats indiqués précédemment pour les gaz subsistent, en prenant pour la cohésion une valeur quadruple de celle qui avait été adoptée d'abord.

Le théorème de M. Clausius, qui sert de point de départ à cette étude, donne lieu à une remarque : le viriel exté-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 247.

rieur $\frac{1}{2}pv$ représente la *force vive du mouvement de translation des molécules du gaz* dans la théorie de Bernouilli (1). Comme le remarque M. Clausius, « la force vive du mou-
» vement de translation seule ne représente pas toute la
» chaleur contenue dans le gaz, et la différence est d'autant
» plus grande qu'il entre plus d'atomes dans chaque mo-
» lécule de la combinaison. On doit donc en conclure
» qu'outre le mouvement de translation des molécules
» elles-mêmes, il existe encore d'autres mouvements de
» leurs parties constituantes, mouvements dont la force
» vive forme également une partie de la chaleur du gaz. »
Cette force vive correspond au viriel intérieur; dans l'hypothèse développée précédemment sur la nature du mouvement calorifique, le viriel intérieur représenterait la force vive du mouvement vibratoire de l'éther à l'intérieur du corps. Les solides et les liquides, à ce point de vue, diffèrent des gaz en ce que, dans ces corps, le mouvement de translation est insensible; la force vive qui correspond à ce dernier mouvement est alors négligeable.

## SUR LA DÉTENTE STATIQUE DES GAZ;

PAR M. V. REGNAULT.

Le tome XXXVII des *Mémoires de l'Académie des Sciences* contient une grande partie de mes recherches pour déterminer les pertes de chaleur qu'un gaz subit lorsqu'il se détend dans les conditions si diverses où ce phénomène se réalise dans la nature et dans les expériences de nos laboratoires. Mon désir était de publier dans ce volume la totalité de ces recherches; mais l'exposé d'expériences nom-

(1) R. CLAUSIUS, *Théorie mécanique de la chaleur*, tr. Folie, t. II, p. 210 et *suiv.*

breuses, la discussion de leurs résultats, prirent un tel développement, que je fus obligé de réserver une partie importante de mon travail pour un volume qui devait paraître prochainement (*Mémoires de l'Académie*, t. XXXVII, p. 895).

Ce retard a été fatal pour moi : les registres contenant les détails de ces expériences et les tableaux numériques qui les résumaient ont disparu dans la dévastation qui a été faite de mon laboratoire de Sèvres. Il ne me reste plus qu'à donner ici un résumé sommaire des expériences, et à décrire les méthodes et les appareils auxquels je m'étais arrêté.

Pour faire comprendre au lecteur ce que j'avais à traiter dans cette troisième partie du *Mémoire général*, je crois utile de transcrire la division du travail, telle que je l'ai énoncée (*Mémoires de l'Académie*, t. XXXVII, p. 583).

« Je distinguerai dans ce Mémoire deux espèces de détente, parce que j'ai dû employer pour chacune d'elles une méthode spéciale :

» 1° La détente simple, que j'appellerai *détente statique;* c'est celle que subit un gaz *en repos* quand, *à l'aide d'un travail extérieur*, on agrandit l'espace qu'il occupe, le gaz reprenant *l'état de repos* après la détente. La *même masse* de gaz est donc à l'état de repos dans le réservoir calorimétrique, au commencement et à la fin de l'expérience;

» 2° La détente que j'appellerai *dynamique;* c'est lorsqu'un gaz, en repos ou en mouvement, se détend en traversant un orifice, et qu'il échappe ensuite aux appareils calorimétriques avec toute la vitesse acquise. La masse de gaz contenue dans le réservoir calorimétrique *n'est pas constante* pendant l'expérience ; une portion échappe avec une vitesse variable, déterminée par l'excès variable de pression.

» Je commencerai par la détente dynamique, bien qu'elle soit la plus complexe ; mais c'est celle que j'ai étudiée d'abord, comme se présentant fréquemment dans toutes mes

recherches sur les gaz. Les nombreuses expériences qui s'y rapportent doivent être divisées en deux parties :

» La première partie comprend celles dans lesquelles un gaz comprimé et en mouvement arrive dans le calorimètre et en sort avec son mouvement primitif, modifié par l'effet de la détente. Le calorimètre contient donc, au commencement et à la fin de l'expérience, une même quantité, très-petite, de gaz; sa température est modifiée *uniquement* par les effets calorifiques que subit le gaz en le traversant.

» La seconde partie se rapporte aux expériences où la quantité totale du gaz est contenue dans un réservoir calorimétrique, soit au commencement, soit à la fin de l'expérience. Je distinguerai ici deux cas :

» *Premier cas*. Le gaz comprimé est à l'état de repos dans le réservoir calorimétrique. On le laisse sortir en ouvrant un orifice plus ou moins capillaire; il s'échappe dans l'atmosphère avec la vitesse variable produite par sa détente successive.

» *Second cas*. Le réservoir calorimétrique contient le gaz en repos et sous la pression de l'atmosphère extérieure. Le gaz comprimé dans un grand réservoir s'échappe par un orifice capillaire, et se rend à une température connue, dans le réservoir calorimétrique, dont il comprime successivement le gaz, jusqu'à ce que la force élastique soit devenue la même dans les deux réservoirs. »

Toutes les expériences que j'ai faites sur ces différents cas de la détente dynamique sont publiées dans le tome XXXVII des *Mémoires de l'Académie ;* il me restait à publier les expériences sur la *détente statique*.

Depuis longtemps les physiciens cherchent à déterminer avec précision la quantité de chaleur qui est absorbée par un gaz quand il se détend pour occuper un volume plus grand, et celle qu'il dégage quand on le refoule dans un espace plus petit. C'est, en effet, un élément très-important *dans la théorie* des gaz, car il nous permet de calculer la

capacité calorifique d'un gaz sous volume constant et à force élastique variable, à l'aide de la capacité calorifique du même gaz sous pression constante et à volume variable, qui, seule jusqu'ici, a pu être déterminée expérimentalement avec une précision suffisante. Cette donnée a acquis une importance encore plus grande dans la théorie thermodynamique.

Malheureusement, aucune des méthodes adoptées jusqu'ici ne permet, selon moi, d'obtenir cette donnée avec certitude, d'abord parce qu'elles réalisent toutes un phénomène plus complexe, dans lequel la détente statique produit seulement l'effet principal, et ensuite parce que le résultat peut varier notablement suivant la volonté de l'opérateur, en d'autres termes, suivant une opinion préconçue sur la valeur de la quantité cherchée.

La méthode imaginée par Clément Desormes, suivie par Gay-Lussac et Welter, puis par Masson, se recommande par son extrême simplicité; mais son application présente bien des causes d'incertitude qui n'ont pas échappé aux physiciens, et qui ont été surtout mises en évidence par les expériences de M. Cazin (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXVI, p. 206). Il y a plus, cette méthode pèche complétement dans son principe; elle ne réalise nullement les conditions de la détente statique, puisqu'une portion du gaz s'échappe avec une vitesse variable et qu'on néglige complétement l'effet calorifique de ce mouvement. Évidemment l'expérience de Clément-Desormes réalise les conditions de détente que j'ai traitées dans la deuxième partie de mon Mémoire (*Mémoires de l'Académie des Sciences,* t. XXXVII, p. 729).

J'en dirai autant du procédé employé par M. Weisbach, et par MM. Laboullay et Tresca. La détente statique du gaz resté dans le réservoir produit certainement le maximum de l'effet calorifique observé; mais il est bien difficile de fixer la variation calorifique emportée par le gaz sorti.

C'est par la méthode de Clément Desormes que j'ai commencé mes recherches; mon intention était surtout de reconnaître toutes les causes d'erreur auxquelles elle expose.

L'appareil (*Pl. II, fig.* 1) se compose d'un cylindre vertical ABCD en laiton, à paroi épaisse, de $0^m,40$ de diamètre et de $0^m,40$ de hauteur; sa capacité est de $50^l,3$ environ. Il est fermé par deux fonds plats, également en laiton, maintenus par des boulons et avec interposition d'un joint au minimum. Ce cylindre constitue le réservoir à gaz; il est fixé invariablement sur deux madriers M, N.

Le fond inférieur AD du réservoir porte une tubulure centrale Q, de 5 centimètres de diamètre, dont nous indiquerons bientôt l'emploi;

Un tube *t*R, muni d'un robinet R, à l'aide duquel on augmente ou diminue la force élastique de l'air intérieur;

Une tubulure *u*, qui communique avec un manomètre, sur lequel on observe les variations de la force élastique intérieure. Ce manomètre se compose de deux tubes verticaux en verre de 15 millimètres de section intérieure, formant siphon et renfermant une huile fixe, la plus fluide possible.

Le fond supérieur BC est percé, à son centre, d'une ouverture circulaire O, de 5 centimètres de diamètre. On ouvre et l'on ferme cet orifice à l'aide d'un registre.

La *fig.* 2 représente la disposition de ce registre en plan; la *fig.* 3 en montre une coupe verticale suivant la ligne XY de la *fig.* 2. L'orifice O du réservoir de la *fig.* 1 est représenté en O sur les *fig.* 2 et 3.

Une lanière de caoutchouc *abcd* (*fig.* 2), *ab* (*fig.* 3), est maintenue hermétiquement sur le couvercle BC du réservoir, à l'aide de deux règles métalliques *efg*, *e'f'g'*, fixées sur le couvercle par des vis. Ce caoutchouc est percé d'un orifice circulaire, de 5 centimètres de diamètre, qui se superpose exactement sur l'orifice O du couvercle.

Une plaque épaisse de laiton *mnm'n'* (*fig.* 2), et *mn* (*fig. 3*), bien dressée sur ses deux faces, forme le registre.

Elle est percée d'un orifice circulaire, également de 5 centimètres de diamètre, qui, dans une position convenable du registre, se superpose sur l'orifice O du couvercle pour l'ouvrir complétement. Afin que le registre s'applique hermétiquement sur le caoutchouc, sans exercer une trop forte pression qui gênerait le mouvement rapide du registre, je produis sur ce registre une pression graduée, à l'aide de deux rouleaux en bois de buis *pq*, tournant librement autour de leur axe horizontal *rs*. Les axes fixes de ces rouleaux se règlent par des vis V, V′, que l'on fait agir séparément pour obtenir une clôture parfaite avec le moindre excès de pression.

Dans la position du registre que nous représente la *fig.* 2, l'orifice du réservoir est fermé; en tirant le registre par son extrémité A, on ouvrira cet orifice, et on le fermera de nouveau dans un temps d'autant plus court que l'on fera le mouvement plus vite. Je vais indiquer la disposition que j'ai adoptée pour rendre ce temps très-court, le modifier à volonté, et mesurer avec précision la vitesse de l'orifice O′.

L'extrémité A du registre communique, à l'aide d'une règle articulée en fer, avec un très-fort ressort en acier, analogue à ceux que j'ai employés quelquefois, dans mes expériences sur la vitesse de propagation du son. Ce ressort est fixé à un très-fort madrier, éloigné de $\frac{1}{2}$ mètre du réservoir à air; son mouvement élastique se fait suivant le plan du couvercle supérieur du réservoir. Il reste encore bandé après qu'il a produit son effet, parce qu'il est maintenu par un arrêt, lorsque l'ouverture O′ du registre est arrivée en O″ à la limite de sa course. L'extrémité B du registre est munie d'un fil de laiton, plus ou moins fort suivant la tension du ressort; ce fil s'enroule sur un petit treuil que l'on fait mouvoir avec une manivelle.

Pour disposer l'expérience, on amène par tirage à l'aide du treuil l'orifice du registre en O′; le réservoir est alors complétement clos. On donne au gaz du réservoir la force

élastique désirée, on attend le temps nécessaire pour que l'équilibre de température soit établi et qu'on ait pris les données initiales de l'expérience. On coupe alors le fil de laiton; le ressort, fortement tendu, ramène très-vite l'orifice du registre de O′ en O″, où il s'arrête. La vitesse de translation est d'autant plus grande que le ressort a été plus fortement tendu; une disposition très-simple permet d'augmenter cette tension à volonté par un simple déplacement du ressort.

Le temps qui s'écoule entre le commencement de l'ouverture de l'orifice O du réservoir et sa fermeture complète correspond à un chemin parcouru de 10 centimètres; on le compte facilement à l'aide des vibrations d'un diapason. Pour cela, on fixe sur la règle qui joint l'extrémité A du registre au ressort une plaque de verre couverte de noir de fumée, et sur laquelle un diapason trace ses vibrations. Quand le registre est tranquille, le traceur du diapason se meut sur une même ligne verticale; lorsque le registre est entraîné par le ressort, le traceur marque un dessin festonné sur lequel on peut compter le nombre des vibrations et, par suite, le chemin parcouru par seconde. De plus, la largeur inégale des festons permet d'apprécier les variations de vitesse dans le parcours total.

J'indiquerai rapidement les diverses manières dont j'ai fait fonctionner l'appareil, puisque je n'ai plus de résultats numériques à donner.

### *Première série.*

L'appareil fonctionne comme dans les expériences primitives de Clément Desormes.

La tubulure Q est fermée; le registre ferme l'orifice O. Nous supposerons que le baromètre ne subit aucune variation pendant la durée de l'expérience, et nous désignerons *sa hauteur par* H; nous désignerons par t la température du

réservoir métallique qui est égale à celle de l'air ambiant, et nous admettrons encore qu'elle reste constante pendant l'expérience.

On fait un vide partiel dans le récipient, à l'aide de la tubulure $t$R. Après quelque temps, quand l'équilibre s'est rétabli, on observe sur le manomètre une hauteur $f$ de liquide soulevé. Si $d$ représente la densité de l'huile du manomètre par rapport au mercure à la température $t$, la colonne de mercure $h$ qui ferait équilibre à cette colonne huileuse serait

$$h = fd.$$

La force élastique de l'air resté dans le réservoir serait donc $(H - h)$.

Le poids de cet air, en supposant V et $\Delta V$ exprimés en centimètres cubes, et désignant par D le poids d'un centimètre cube d'air à zéro et sous la pression de 760 millimètres, est représenté par

$$(1) \qquad VD \frac{1}{1+\alpha t} \frac{H-h}{760}.$$

On fait marcher le registre; l'air extérieur se précipite dans le réservoir, et l'on admet qu'il y rétablit la force élastique primitive H. De plus, on suppose que l'air entrant agit comme un piston invariable qui comprime l'air resté dans le réservoir, *sans intervenir en aucune façon dans l'effet thermométrique produit,* par conséquent, sans rien prendre de la chaleur dégagée par la compression. En admettant la parfaite exactitude de ces hypothèses, on peut dire que l'air qui occupait la capacité V du réservoir à la température $t$ et sous la pression $H - h$ est refoulé maintenant dans le volume $V - \Delta V$, avec la température $t + x$ et une force élastique H. Dans ces conditions, son poids est exprimé par

$$(2) \qquad (V - \Delta V) D \frac{1}{1+\alpha(t+x)} \frac{H}{760}.$$

Mais l'air abandonne successivement aux parois la chaleur qu'il a dégagée par sa compression; il revient à sa température primitive $t$, et sa force élastique devient $H - h'$. Son poids est donc représenté alors par

$$(3) \qquad (V - \Delta V) D \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{H - h'}{760}.$$

Ce sont trois expressions du poids de la même quantité d'air; elles doivent donc être égales. Posons l'égalité de (1) et (3), nous aurons

$$VD \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{H - h}{760} = (V - \Delta V) D \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{H - h'}{760},$$

ou

$$V(H - h) = (V - \Delta V)(H - h'),$$

d'où

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{h - h'}{H - h'}.$$

C'est la compression subie par l'unité de volume.

Égalons maintenant (2) et (3)

$$(V - \Delta V) D \frac{1}{1 + \alpha(t + x)} \frac{H}{760} = (V - \Delta V) D \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{H - h'}{760},$$

ou

$$\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha(t + x)} = \frac{H - h'}{H};$$

d'où

$$x = \frac{h'}{H - h'} \frac{1 + \alpha t}{\alpha}.$$

Prenons le cas particulier où $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\alpha}{1 + \alpha t}$, et désignons par $\theta$ la valeur de $x$ qui y correspond, nous aurons

$$\frac{\alpha}{1 + \alpha t} = \frac{h - h'}{H - h'},$$

par suite

$$\theta = \frac{h'}{h - h'}.$$

La valeur de $\theta$ ne dépend donc que des différences de pression $h$ et $h'$, qu'il suffira d'observer dans chaque expérience.

J'ai commencé par faire une longue suite d'expériences avec l'appareil que j'ai décrit et les formules que je viens d'établir, en me basant sur les hypothèses que je viens d'énoncer. Mon but était de reconnaître jusqu'à quel point on peut se fier sur l'exactitude de ces hypothèses.

Les résultats numériques de ces expériences étaient réunis dans plusieurs tableaux. Malheureusement ces tableaux et les registres contenant les procès-verbaux des expériences ont disparu. Je dois donc me contenter d'indiquer, d'après mes souvenirs, les principales conséquences que j'avais tirées de ces recherches. J'examinerai successivement, et autant que possible séparément, chacune des hypothèses.

1° Nous avons admis que le baromètre ne subit pas de variation pendant la durée d'une expérience, c'est-à-dire dans le temps qui s'écoule depuis la compression de l'air jusqu'au moment où l'air intérieur a repris la température des parois du réservoir.

Comme ce temps ne dépasse pas dix minutes, on peut admettre que cette condition se réalisera souvent, et il suffira de rejeter les expériences dans lesquelles la variation barométrique aurait été sensible. On peut d'ailleurs faire la petite correction qui résulte de ce fait.

2° La température $t$ des parois du réservoir reste constante pendant l'expérience.

On peut admettre qu'il en est ainsi lorsque le réservoir est en métal épais, parce que sa capacité calorifique totale est alors très-considérable par rapport à celle du gaz con-

tenu. De plus, dans mes expériences, le réservoir est enveloppé par un second cylindre en tôle, ouvert aux deux bouts, et laissant un intervalle annulaire de 10 centimètres environ, où l'on place les thermomètres qui donnent la température $t$. On ne peut pas placer le réservoir dans une cuve pleine d'eau, parce qu'on doit craindre alors que l'air qui pénètre dans le réservoir pour opérer la compression ne soit pas à la température de cette eau.

3° Lorsqu'on tire le registre, l'air atmosphérique se précipite dans le réservoir; nous admettons qu'il a la température $t$ et qu'il n'éprouve aucune variation dans sa force élastique.

Cet air ne commence-t-il pas à se détendre en avant de l'orifice? Dans ce cas, le froid produit par la détente extérieure peut se dissiper partiellement au dehors. Les premières portions d'air entrées se détendent inévitablement en dedans, et par suite se refroidissent; mais celles qui viennent après les compriment de nouveau et leur font dégager de la chaleur. Si nous pouvons admettre que ces effets successifs se passent entièrement dans le réservoir, ils se compenseront, et l'effet produit sera le même que si l'air pénétrait avec les qualités d'un corps incompressible.

4° Influence du temps pendant lequel l'orifice du réservoir reste ouvert.

L'appareil permet de faire varier beaucoup le temps pendant lequel l'orifice est ouvert; mais ce temps doit toujours être suffisant pour que la force élastique intérieure devienne égale à celle de l'atmosphère. C'est ici que les difficultés les plus sérieuses se présentent.

Supposons le même orifice et faisons varier le temps de l'ouverture.

Si l'on prolonge ce temps, on est plus sûr que la force élastique intérieure est devenue égale à celle de l'atmosphère, mais alors une portion plus grande de la chaleur *dégagée* par l'air comprimé est prise par les parois du ré-

servoir avant la fermeture. On trouve donc pour $\theta$ une valeur trop faible. Si l'on rend au contraire ce temps très-court, on réduit beaucoup la portion de chaleur prise par les parois du réservoir, mais on risque que la force élastique intérieure ne devienne pas égale à celle de l'atmosphère. Dans ce cas, $\theta$ pourra être trouvé trop grand parce que dans la valeur

$$\theta = \frac{h'}{h - h'}$$

$h$ et $h'$ sont tous deux appréciés trop haut, et que $h'$ est toujours beaucoup plus petit que $h$.

La plupart des expérimentateurs qui ont repris les expériences de Clément Desormes, convaincus que la valeur $\theta$, trouvée par ces physiciens, était trop petite, ont cherché à l'augmenter, et pour cela ils ont agrandi l'ouverture du robinet et l'ont tourné beaucoup plus vite. Mais on s'expose alors à trouver pour $\theta$ une valeur trop grande, par la raison que je viens d'indiquer; en outre, on fait surgir d'autres causes d'erreur.

Supposons, en effet, l'orifice très-grand, de plus qu'on l'ouvre et ferme en très-peu de temps : on entendra une véritable explosion; l'air extérieur se précipitera avec violence à l'intérieur du réservoir, et, par suite de la vitesse acquise, il pourra comprimer l'air au-dessus de la pression atmosphérique. En tout cas, il donnera lieu à une succession d'ondes foulantes et dilatantes qui se propageront dans le réservoir, en subissant des réflexions successives sur ses parois. La fermeture de l'orifice peut alors se faire sur une onde foulante ou sur une onde dilatée, et il en résultera des variations notables dans les valeurs de $\theta$. Cette cause d'erreur a déjà été signalée par M. Cazin. J'ajouterai que l'influence de ces ondes ne s'arrête pas à la fermeture de l'orifice; le réservoir est traversé pendant quelque temps par ces ondes, qui subissent des réflexions

indéfinies sur les parois, qui interfèrent et qui rendent impossible l'observation précise de la force élastique au moment même de la fermeture.

Si l'on opère avec le manomètre à siphon, les deux colonnes dépassent beaucoup leur niveau réel, et elles ne s'y arrêtent qu'après un temps très-sensible. On n'a donc rien gagné à cette grande rapidité de manœuvre du robinet, à moins d'admettre, comme on l'a toujours fait, qu'au moment de la fermeture de l'orifice l'air intérieur possède toujours rigoureusement la pression de l'atmosphère. Or, cela est impossible si le réservoir est traversé par des ondes successivement foulantes et dilatantes.

La plus grande partie de l'oscillation des colonnes du manomètre, surtout pour une rentrée très-rapide de l'air, peut être attribuée à la grande vitesse de translation que prennent ces colonnes et qui leur fait dépasser leur position d'équilibre. On diminue beaucoup l'amplitude de ces oscillations en faisant communiquer le réservoir avec le manomètre par un tube très-étroit, ou en rétrécissant beaucoup le passage entre les deux colonnes; mais c'est un moyen de dissimuler l'effet et non de le faire disparaître.

La tubulure Q a été fixée sur le fond du réservoir (*fig.* 1) pour constater et étudier les mouvements vibratoires intérieurs. Pour cela on la ferme avec une membrane de caoutchouc suffisamment résistante (*fig.* 4); on colle sur cette membrane un petit disque de laiton, portant une tige métallique recourbée *abc*. On réalise ainsi, en petit, l'une des membranes que j'ai utilisées dans mes expériences sur la vitesse du son.

Lorsque le vide partiel est fait dans le réservoir, la membrane rentre partiellement dans la tubulure; elle devient concave vers l'extérieur. Quand on ouvre brusquement le grand orifice du réservoir par un mouvement très-rapide du *registre, la* membrane prend une courbure convexe, qui

provient certainement de l'excès de pression qu'elle éprouve par le choc de l'onde foulante. Il est facile de reconnaître que cette protubérance de la membrane ne provient pas de vibrations autour de sa position d'équilibre; celles-ci viennent immédiatement après et consistent en un mouvement de trépidation. Rien n'est plus simple que de faire marquer les vibrations de la membrane, en faisant couler un carreau de verre ou une bande de papier couverte de noir de fumée, sur laquelle s'appuie l'extrémité *c* de la tige. On reconnaît à la forme des vibrations tracées celles qui proviennent des ondes aériennes du réservoir et celles qui sont produites par les oscillations simples de la membrane. En faisant marquer simultanément les vibrations du diapason, on peut compter le temps que mettent celles de la membrane.

L'observation de la membrane fait reconnaître aussi lorsque, par une trop grande vitesse donnée au registre et par un orifice trop étroit, la force élastique intérieure reste toujours au-dessous de celle de l'atmosphère. Elle fournit un moyen très-simple pour régler la tension qu'il convient de donner au ressort faisant marcher le registre, et quand le ressort est définitivement fixé, il donne chaque fois la même vitesse au registre.

Pour le registre portant l'orifice de 5 centimètres de diamètre, j'ai reconnu que le temps d'ouverture ne devait pas être moindre que $\frac{1}{30}$ de seconde. Avec un temps plus court, on n'atteint pas à l'intérieur le maximum de force élastique égal à la pression de l'atmosphère.

Lorsque le temps d'ouverture est compris entre $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{20}$ de seconde, on remarque souvent sur la membrane un excès de pression par rapport à celle de l'atmosphère, et alors la circulation des ondes trouble l'expérience.

C'est pour un temps d'ouverture de $\frac{1}{6}$ à $\frac{1}{3}$ de seconde que la marche de l'expérience m'a paru la plus régulière et que les résultats ont été les plus concordants.

J'ai remplacé le registre avec l'ouverture de 5 centimètres, successivement, par un registre dont l'ouverture était de 4 centimètres, puis par un troisième portant une ouverture de 3 centimètres. Le registre doit alors marcher moins vite, mais la différence était peu notable; cela tient à ce que, l'orifice du couvercle étant toujours de 5 centimètres, l'orifice plus petit du registre restait entièrement ouvert pendant quelque temps, en circulant sur l'ouverture plus grande du couvercle.

Enfin, j'ai reconnu qu'il était préférable de donner aux deux orifices la forme rectangulaire, et je m'étais arrêté à la combinaison suivante : l'ouverture du couvercle était un carré de 5 centimètres de côté; l'un des côtés était parallèle à la ligne XY de la figure; l'orifice du registre était un rectangle dont l'un des côtés, parallèle à XY, avait 5 centimètres, et l'autre $2^{c},5$. La durée d'ouverture était de $\frac{1}{5}$ de seconde.

5° Doit-on faire un vide plus ou moins avancé dans le réservoir?

Lorsqu'on fait un vide avancé, l'air se précipite avec trop d'impétuosité; on doit craindre que la force élastique devienne plus grande que celle de l'atmosphère et qu'on ait la succession des ondes foulantes et dilatantes. Si le vide est très-faible, les hauteurs $h$ et $h'$ sont trop petites et l'on peut craindre de ne pas les mesurer avec une précision suffisante. J'ai reconnu qu'une différence $h$, représentée par une hauteur de $0^{m},20$ à $0^{m},30$ de la colonne huileuse, était la plus favorable pour mon appareil. Cette différence correspond à une hauteur de mercure de $0^{m},020$ environ.

*Deuxième série.*

La deuxième série d'expériences a été faite avec le même appareil; mais, au lieu de faire à l'origine un vide partiel *dans le réservoir*, on y comprime de l'air.

La force élastique intérieure est donc $H + h$ à l'origine de l'expérience, et la température $t$.

On fait marcher le registre, l'excès d'air s'échappe, et *nous admettons* que la force élastique intérieure devient égale à celle de l'atmosphère. Mais, par le fait de la détente, la température de l'air resté s'abaisse à un minimum $t - x$, que nous *supposons* exister au moment de la fermeture du robinet.

L'air, refroidi par la détente, reprend successivement de la chaleur aux parois du récipient; *nous admettons* qu'il revient à la température primitive $t$, mais alors sa force élastique augmente et devient $H + h'$.

Nous faisons naturellement ici les mêmes hypothèses que pour la première série, et c'est en admettant l'exactitude parfaite de ces hypothèses que nous allons établir les formules qui lient l'élément cherché avec les données prises dans l'expérience.

Au commencement de l'expérience, la capacité V du réservoir est remplie d'air sous la pression $H + h$ et à la température $t$. Au moment de l'ouverture du registre, une portion de l'air s'échappe sans intervenir dans l'effet calorifique, et il n'en reste dans le réservoir qu'une partie qui occuperait le volume $V - \Delta V$ si elle conservait la température $t$ et la force élastique primitive $H + h$. Le poids de l'air resté dans le réservoir est donc

$$(V - \Delta V)\, D\, \frac{1}{1 + \alpha t}\, \frac{H + h}{760}.$$

Après l'ouverture du registre, ce même air occupe le volume V sous la pression H et à la température $t - x$; son poids est donc encore représenté par

$$VD\, \frac{1}{1 + \alpha (t - x)}\, \frac{H}{760}.$$

Enfin, le même air, après avoir remonté à la tempéra-

ture $t$, prend la force élastique $H + h'$; son poids est alors représenté par

$$VD \frac{1}{1+\alpha t} \frac{H+h'}{760}.$$

Ces trois expressions d'un même poids d'air doivent être égales; on peut donc poser

$$(V-\Delta V) D \frac{1}{1-\alpha t} \frac{H+h}{760} = VD \frac{1}{1+\alpha t} \frac{H+h'}{760},$$

ou

$$1 - \frac{\Delta V}{V} = \frac{H+h'}{H+h},$$

d'où

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{h-h'}{H+h}.$$

On peut poser de même

$$VD \frac{1}{1+\alpha(t-x)} \frac{H}{760} = VD \frac{1}{1+\alpha t} \frac{H+h'}{760},$$

ou

$$\frac{1+\alpha t}{1+\alpha(t-x)} = \frac{H+h'}{H};$$

on en tire

$$x = \frac{h'}{H+h'} \frac{1+\alpha t}{\alpha}.$$

Cherchons, comme précédemment, la valeur particulière $\theta$ que prend $x$ quand $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\alpha}{1+\alpha t}$; pour cela on posera

$$\frac{\alpha}{1+\alpha t} = \frac{h-h'}{H+h},$$

et l'on aura

$$\theta = \frac{h'}{h-h'} \frac{H+h}{H+h'}.$$

La méthode actuelle par détente présente un avantage réel sur la méthode par rentrée de l'air employée pour la première série, parce qu'on est sûr de n'avoir dans le réservoir que de l'air parfaitement sec et dont la température est bien connue. Dans la méthode de la première série, l'air qui pénètre dans le réservoir pour opérer la compression est toujours plus ou moins humide, et l'on ne peut pas être certain que sa température à l'entrée est précisément $t$. Pour l'avoir complétement sec, il faut le prendre dans un autre réservoir, mais alors il y a encore plus d'incertitude sur sa véritable température.

Cette seconde série renfermait un très-grand nombre d'expériences qui avaient été classées dans des tableaux ainsi que celles de la première. Comme celles-ci, elles avaient pour but principal d'étudier toutes les circonstances qui peuvent exercer une influence sur la valeur cherchée, et elles ont conduit aux mêmes observations que les expériences de la première série.

D'ailleurs, la méthode de Clément Desormes présente une cause grave d'incertitude, sur laquelle il est important d'insister. En effet, si l'on opère par compression, comme nous l'avons fait dans notre première série, l'air du dehors se précipite dans le réservoir, où son mouvement s'anéantit. Par cela seul il abandonne un peu de chaleur, qui s'ajoute à celle que le gaz dégage par la compression. La valeur trouvée pour $x$ est donc trop grande.

Si l'on opère par détente comme dans la seconde série, une portion de l'air est chassée hors du réservoir par l'air qui y reste, et emporte ainsi une portion de chaleur à l'état de mouvement. C'est donc une nouvelle cause de refroidissement qui s'ajoute à celle de la détente, et la valeur de $x$ doit être trop grande.

Ainsi, dans les deux cas, la valeur de $x$ est augmentée d'une petite quantité que l'on ne peut pas encore calculer, et qui sera d'autant moins négligeable que le temps d'entrée ou de sortie sera plus court.

En résumé, la conclusion que j'ai tirée de mes longues tentatives, dont je regrette beaucoup de ne plus pouvoir donner les éléments numériques, est que la méthode Clément Desormes présente des causes si nombreuses d'incertitude qu'on ne peut pas espérer en obtenir un résultat certain.

*Troisième série.*

Toutes les expériences que j'ai décrites jusqu'ici prouvent que, si l'on veut obtenir la quantité de chaleur absorbée par un gaz dans sa détente statique, ou celle qu'il dégage par compression, il est nécessaire d'opérer dans des conditions telles que la totalité du gaz reste constamment dans l'appareil calorimétrique, par suite qu'aucune portion du travail engendré par le gaz intérieur ne puisse en sortir dans le cas de détente, et qu'aucune portion du travail créé au dehors ne puisse y entrer dans le cas de la compression.

Je vais exposer maintenant la méthode par laquelle j'ai cru satisfaire à toutes ces conditions; je commencerai par décrire l'appareil auquel je me suis arrêté après bien des tâtonnements.

La partie principale de l'appareil est représentée en section horizontale, *Pl. II, fig.* 5. Je ferai remarquer que cette figure est déjà gravée dans le tome XXXVII des *Mémoires de l'Académie des Sciences,* Pl. V, *fig.* 12, parce que j'avais espéré pouvoir insérer dans ce volume la totalité de mes expériences sur la détente des gaz.

EFGH est un gros cylindre en cuivre, à paroi épaisse, garni de fortes brides en bronze à l'aide desquelles on le fixe, avec des boulons et interposition de mastic au minium, sur deux fonds en bronze très-épais, EF, HIKG. La face *IK de ce* dernier fond donne, par son prolongement, une *bride sur* laquelle on fixe un cylindre en laiton ABCD,

bien dressé et qui fonctionnera comme un corps de pompe.

La face IK porte deux tubulures *ab*, *cd*, dans lesquelles on mastique les deux tubes d'un manomètre qui donne la différence de pression entre le corps de pompe ABCD et le réservoir enveloppant EFGH. Cette face porte, en outre, une grosse tubulure O, qui communique constamment avec le grand réservoir à air de 253 litres, dont j'ai fait si souvent usage dans mes anciennes expériences, et qui fonctionnera encore ici comme atmosphère artificielle.

Dans le corps de pompe ABCD s'engage un piston LNM dont j'indiquerai plus loin la disposition, et qui est fixé à l'extrémité d'une forte tige en fer PN.

Le fond EF du grand cylindre EFGH est fixé également avec de forts boulons et interposition d'un joint au minium. Il porte une boîte à étoupe centrale R, que la tige PN du piston traverse hermétiquement, de plus, un fort étrier en fer *gmni* qui est également traversé par la tige du piston et la dirige dans sa marche.

Le piston (*fig.* 6) se compose d'un disque épais en laiton portant un rebord de quelques centimètres, qui forme anneau sur le pourtour du disque. Le piston a un diamètre plus petit, de 3 millimètres, que celui du corps de pompe, de sorte qu'il s'y meut sans toucher les parois.

Une poche de caoutchouc *abcde*, *fig.* 7, est passée extérieurement sur le corps de pompe et s'y applique énergiquement par sa propre élasticité; de plus, elle y est fixée invariablement par le cercle en métal *fg*. Un second cercle *hi*, plus mince et plus large, muni d'une simple vis à serrage, applique encore le caoutchouc contre le cylindre, mais sans gêner ses réactions élastiques.

On pousse le disque-piston sur la portion saillante *bcd* du caoutchouc, et on le fait entrer dans le corps de pompe, comme le montre la *fig.* 8. Le caoutchouc remplit alors exactement l'intervalle existant entre le disque et le corps de pompe, et, par sa tension élastique, il recouvre la paroi intérieure

du corps de pompe et la surface du disque tournée vers le fond.

La confection de cette poche en caoutchouc présente des difficultés. On ne peut pas employer le caoutchouc vulcanisé ordinaire d'un gris blanc, parce qu'il est trop facilement perméable aux gaz ; j'ai dû faire préparer un caoutchouc spécial, beaucoup moins soufré, d'un brun clair, et ayant conservé les qualités du caoutchouc vierge. L'appareil permet d'ailleurs de reconnaître facilement l'imperméabilité du caoutchouc sous les faibles excès de pression qui surviennent dans mes expériences.

Je vais décrire maintenant le mécanisme (*fig.* 5), à l'aide duquel on fait marcher le piston.

Un très-fort ressort VWUZ, à plusieurs lames d'acier, est maintenu dans le grand cylindre EFGH par deux coulisses fixées sur le couvercle EF, et qui ne sont pas dessinées sur la figure. Ces coulisses maintiennent invariable le plan suivant lequel s'exerce l'élasticité du ressort.

La tige PN du piston est percée d'un certain nombre de trous, distants de 1 centimètre l'un de l'autre. Ces trous sont fraisés afin qu'on puisse engager, dans l'un quelconque, une même forte vis $v$ qui arrête la tige du piston en buttant sur l'étrier *gmni* que cette tige traverse. Ainsi, lorsque l'appareil est disposé pour l'expérience, et que la vis engagée dans un des trous vient butter sur l'étrier, la tige ne peut pas marcher plus loin et le piston s'arrête brusquement dans le corps de pompe. Le ressort doit encore rester bandé pour cette position extrême du piston; on augmente d'ailleurs sa tension à volonté, à l'aide de l'écrou *h* que l'on peut faire marcher sur un pas de vis pratiqué sur la tige PN.

Une forte clef en fer *lks* tourne dans un plan vertical autour de l'axe fixe *k*; on la soulève par la queue *kl*.

Supposons le piston arrêté, parce que la vis $v$ butte sur *le plan mn de* l'étrier ; la clef *lks* est alors relevée. Un aide

tire à lui le piston par le manche ST; on abat la clef et l'aide lâche le manche. La vis vient alors butter sur la clef et le piston s'est avancé dans le corps de pompe de l'épaisseur de la clef. Si alors on soulève la clef, sous l'"influence de la forte tension du ressort le piston est poussé vivement jusqu'à ce que la vis $v$ vienne de nouveau butter sur l'étrier. Il parcourt donc, dans un temps très-court, un chemin égal à l'épaisseur de la clef. On peut apprécier ce temps avec une grande exactitude, à l'aide du procédé que j'ai plusieurs fois décrit; on le diminue ou on l'augmente à volonté, en forçant plus ou moins la tension du ressort.

Le gros cylindre EFGH est fixé sur des madriers en bois, reliés par des barres en fer qui rendent le système inébranlable.

Voyons maintenant comment on fait l'expérience. Nous supposerons d'abord que nous opérons sur l'air atmosphérique sous la pression de l'atmosphère.

L'air doit être parfaitement sec dans tout l'appareil; à cet effet, on envoie par une pompe foulante, mue par une machine à vapeur, de l'air sec dans le grand réservoir formant atmosphère artificielle, et qui communique avec notre appareil spécial par un large tube ajusté sur la bride O (*fig.* 5), le robinet *r* étant ouvert, ainsi que les tubes *ab* et *cd* sur lesquels on n'a pas encore ajusté le manomètre différentiel. Dans ces conditions, tout le système est traversé par un courant d'air sec qui le sèche complétement. On arrête alors la machine et on laisse l'atmosphère artificielle en comunication avec l'atmosphère extérieure. Pour être encore plus sûr d'avoir toujours de l'air sec dans l'appareil de la *fig.* 5, on y a introduit préalablement, par la tubulure O, un bâton de chlorure de calcium fondu, qu'on y laissera indéfiniment.

On ajuste alors le manomètre différentiel dans les tubulures *ab*, *cd*. Ce manomètre est chargé d'huile d'amandes douces très-fluide. Des divisions en millimètres sont tra-

cées sur les deux tubes de verre du manomètre, afin qu'on puisse lire très-promptement la position des ménisques. Les différences de pression que je lisais dans mes expériences ne dépassaient pas la hauteur de $0^m,300$ de la colonne huileuse correspondant à $0^m,020$ de mercure. La température $t$ est donnée par un thermomètre appliqué contre le fond GH. Enfin, des voliges de bois, clouées sur les madriers, forment une caisse qui enveloppe le cylindre EFGH à distance et le préserve des courants d'air.

*Première phase.* — Le robinet $r$ est ouvert; la pression est donc la même dans le corps de pompe ABCD, dans le cylindre extérieur EFGH, dans l'atmosphère artificielle et dans l'atmosphère extérieure. Les deux colonnes liquides sont de niveau dans le manomètre différentiel. La vis de la tige du piston s'appuie sur la clef *lks* comme dans la *fig.* 5. Soient :

H, la hauteur du baromètre réduite à zéro, que nous supposerons ne pas varier pendant la durée d'une expérience;

$t$, la température de l'appareil, supposée également invariable;

V, le volume en centimètres cubes occupé par l'air dans le corps de pompe;

D, le poids du centimètre cube d'air à zéro et sous la pression de 760 millimètres;

nous aurons pour le poids de l'air contenu dans le corps de pompe

$$(1) \qquad VD \frac{1}{1+\alpha t} \frac{H}{760}.$$

*Deuxième phase.* — On ferme le robinet $r$, et l'on soulève la clef *lks*; la tige du piston s'échappe avec une extrême vitesse, mais la vis $v$ butte sur la face *mn* de l'étrier. Le piston a parcouru dans un temps très-court un chemin égal à l'épaisseur de la clef; le gaz qui occupait le volume V est

comprimé sous un volume $V - \Delta V$; sa température passe de $t$ à $t + x$ par suite de la chaleur dégagée par la compression; enfin, sa force élastique passe de H à $H + h$, $h$ représentant la colonne mercurielle qui ferait équilibre à la différence de hauteur des colonnes huileuses du manomètre différentiel. Le poids de l'air est donc maintenant exprimé par

$$(2) \qquad (V - \Delta V)\, D \frac{1}{1 + \alpha (t + x)} \frac{H + h}{760}.$$

*Troisième phase.* — La chaleur dégagée par la compression de l'air est promptement absorbée par les parois métalliques, très-massives, de l'appareil; la différence de niveau des colonnes du manomètre diminue donc successivement, et elle s'arrête bientôt à une valeur $h'$ en mercure. La chaleur abandonnée par le gaz est trop faible pour changer sensiblement la température de l'appareil, de sorte que la température du gaz est redevenue $t$. Le poids du gaz est alors

$$(3) \qquad (V - \Delta V)\, D \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{H + h'}{760}.$$

Ces trois expressions du poids d'une même masse d'air doivent être égales.

Égalons (1) et (3),

$$V D \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{H}{760} = (V - \Delta V)\, D \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{H + h'}{760},$$

ou

$$H = \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)(H + h'),$$

d'où

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{h'}{H + h'}.$$

Égalons de même (2) et (3), nous aurons

$$(V-\Delta V)\,D\,\frac{1}{1+\alpha\,(t+x)}\,\frac{H+h}{760}=(V-\Delta V)\,D\,\frac{1}{1+\alpha t}\,\frac{H+h'}{760},$$

ou

$$\frac{1+\alpha t}{1+\alpha\,(t+x)}=\frac{H+h'}{H+h},$$

d'où

$$x=\frac{1+\alpha t}{\alpha}\,\frac{h-h'}{H+h'}.$$

Supposons le cas particulier où $\frac{\Delta V}{V}$ serait égal à $\frac{\alpha}{1+\alpha t}$, et désignons par $\theta$ la valeur que prendrait alors $x$, nous aurons

$$\frac{\alpha}{1+\alpha t}=\frac{h'}{H+h'},$$

par suite,

$$\theta=\frac{h-h'}{h'}.$$

Ainsi, la valeur de $\theta$ ne dépend que des hauteurs $h$ et $h'$, qu'il faut observer avec la plus grande précision. Il n'y a de difficulté que pour $h$, parce que cette hauteur se rapporte à un maximum qui ne persiste qu'un instant.

Au moment où le piston est lancé dans le corps de pompe, il donne naissance à une onde foulante qui se propage dans le corps de pompe, se réfléchit en arrière, pour se réfléchir de nouveau sur le piston, etc. Ainsi, le corps de pompe est traversé par des ondes marchant en sens inverse, interférant. On est évidemment dans le cas de l'onde produite par un piston frappeur, que j'ai étudié dans mon Mémoire sur la vitesse de propagation du son (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 55). Mais le mouvement de ces ondes est si rapide, le corps de pompe

si court, que le manomètre différentiel ne peut pas suivre ces ondulations; elles ne lui donnent qu'une espèce de trépidation qui rend les contours des ménisques un peu indécis quand on les regarde avec une lunette. La gêne principale provient d'une oscillation qui a lieu au moment du choc; elle est due à la vitesse acquise par les colonnes, qui leur fait dépasser la position d'équilibre.

L'appareil permet de faire une longue suite d'expériences parfaitement identiques. Chaque jour, je fais une expérience préliminaire où je relève les niveaux de la seconde phase à l'œil nu, afin de reconnaître, sur les divisions gravées des tubes, celles auxquelles les ménisques s'arrêtent pour le maximum, et je dirige sur chacune de ces deux divisions une lunette horizontale. Je procède alors aux observations sérieuses : un observateur se place à chacune des deux lunettes et l'un d'eux donne le signal d'observer la position du ménisque. Le ménisque s'arrête chaque fois très-près d'une même division gravée du tube, de sorte que les observateurs n'ont à apprécier que des dixièmes de millimètre. On relève plus tard, au cathétomètre, la distance verticale des deux divisions autour desquelles les ménisques ont oscillé.

On détermine de même la hauteur $h'$, mais la lecture ne présente pas de difficulté, parce que le ménisque est stationnaire. Cependant, dans chaque expérience, j'avais soin, après avoir fixé $h$, de relever $h'$ de minute en minute, parce que cela permet de constater plus sûrement le moment où la température est devenue stationnaire.

Nous avons supposé que le baromètre restait invariable pendant la durée de chaque expérience. Cela n'arrive pas toujours, bien que cette durée ne dépasse pas dix à douze minutes. Or une très-petite variation du baromètre est peu sensible pour la valeur de H, mais elle exerce une influence notable sur $h$ et $h'$, qui sont toujours très-petits et dont $x$ dépend uniquement. Pour éviter cette cause d'erreur, je fais

fermer chaque fois le gros robinet par lequel l'atmosphère artificielle communique avec l'atmosphère extérieure, un instant après avoir fait partir le piston pour opérer la compression. De cette façon, H est observé immédiatement avant cette fermeture, et les variations que H subirait pendant le reste de l'expérience seraient sans nul effet. M. Cazin a déjà employé ce moyen dans ses expériences. Néanmoins, je choisissais toujours pour mes expériences un temps calme, et je les interrompais aussitôt que le baromètre montrait des variations notables et surtout irrégulières.

Dans le calcul que j'ai fait plus haut (page 364) sur les trois phases de l'expérience, je n'ai pas fait attention à la variation que subit le gaz contenu dans le corps de pompe par le déplacement des colonnes liquides du manomètre différentiel. J'ai donc supposé que cette variation était trop petite pour exercer une influence sensible. C'est en effet ce qui arrive quand le corps de pompe a de grandes dimensions et qu'on n'opère que de faibles compressions; mais il est plus sage de faire entrer cet élément dans le calcul et de ne le négliger que quand on a bien reconnu que son effet est réellement négligeable.

Je remarquerai d'abord qu'il n'y a pas à s'occuper du changement de niveau que le liquide subit dans la branche du manomètre qui est mastiquée dans la tubulure *cd*, parce que cette branche communique toujours avec l'espace annulaire compris entre le corps de pompe ABCD et l'enveloppe extérieure EFGH, par suite aussi avec l'atmosphère artificielle; or le petit volume d'air qui peut se trouver dans cette branche est absolument négligeable par rapport à cette énorme capacité. Mais il n'en est pas toujours de même pour la branche qui communique au corps de pompe seul par la tubulure *ab*.

Je fais un jaugeage exact de cette branche, en la remplissant de mercure, que l'on fait couler par portions à peu *près égales* et que l'on recueille séparément dans des fla-

cons. En pesant ces portions de mercure, on obtient facilement les capacités du tube correspondant aux divisions auxquelles le mercure s'est arrêté après chacune des prises. Sur ces éléments, je construis une courbe qui me donnera, chaque fois, le volume occupé par l'air quand le ménisque liquide s'arrêtera dans cette branche à une division quelconque. Je détermine également la capacité V du corps de pompe lorsque la vis $v$ de la tige du piston butte contre la face *mn* de l'étrier. La manière la plus simple, et suffisamment exacte, de déterminer cette capacité est de la calculer d'après les dimensions linéaires du corps de pompe que l'on a relevées préalablement.

Dans la première phase de chaque expérience les deux colonnes liquides du manomètre sont de niveau; j'appelle $v$ la capacité occupée alors par l'air dans la branche qui communique par la tubulure *ab*, de sorte que le volume de l'air dans le corps de pompe est réellement $V+v$. Mais comme $v$ restera toujours dans toutes les expériences, je puis supposer $v$ compris dans V, et porter simplement, comme page 364,

$$(1) \qquad VD\,\frac{1}{1+\alpha t}\,\frac{H}{760}.$$

Dans la seconde phase, la capacité occupée par l'air dans la branche *ab* du manomètre est

$$v' = v + u;$$

comme $v$ est compris dans V, nous aurons, pour l'expression du poids de l'air,

$$(2) \qquad (V-\Delta V+u)D\,\frac{1}{1+\alpha(t+x)}\,\frac{H+h}{760}.$$

Dans la troisième phase, la capacité occupée par l'air dans la branche *ab* sera

$$v'' = v + u',$$

$u'$ étant plus petit que $u$, et l'on pourra encore poser, pour le poids de l'air,

$$(3) \qquad (V - \Delta V + u')D \frac{1}{1+\alpha t} \frac{H+h'}{760}.$$

En égalant (1) et (3), on a

$$H = \left(1 - \frac{\Delta V}{V} + \frac{u'}{V}\right)(H+h');$$

posons $\frac{u'}{V} = k$, quantité très-petite, nous aurons

$$1 - \frac{\Delta V}{V} = \frac{H}{H+h'} - k \quad \text{et} \quad \frac{\Delta V}{V} = \frac{h'}{H+h'} + k.$$

Égalons maintenant (2) et (3), nous aurons

$$\left[\left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right) + \frac{u}{V}\right] \frac{1+\alpha t}{1+\alpha(t+x)} = \left(1 - \frac{\Delta V}{V} + \frac{u'}{V}\right) \frac{H+h'}{H+h};$$

remplaçons $\frac{u'}{V}$ et $\frac{u}{V}$ par leurs valeurs numériques $k$ et $k'$, et $\left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)$ par la valeur que nous venons de trouver, nous aurons

$$\left(\frac{H}{H+h'} - k + k'\right) \frac{1+\alpha t}{1+\alpha(t+x)} = \frac{H}{H-h},$$

d'où l'on déduira $x$.

Pour avoir $\theta$, c'est-à-dire la valeur de $x$ correspondant à $\frac{\Delta V}{V} - k = \frac{\alpha}{1+\alpha t}$, il suffira de poser la proportion

$$\frac{\Delta V}{V} - k : x :: \frac{\alpha}{1+\alpha t} : \theta, \quad \text{ou} \quad \frac{h'}{H+h'} : x :: \frac{\alpha}{1+\alpha t} : \theta,$$

d'où l'on déduira $\theta$.

*Avec les* dispositions que j'ai décrites, le piston fait tou-

jours la même course, qui est égale à l'épaisseur de la clef, savoir environ 30 millimètres dans mes expériences. Cette excursion m'a semblé la plus convenable pour les expériences sous la pression de l'atmosphère. Il y a avantage à l'augmenter quand on opère sur des gaz sous de très-faibles pressions, afin de conserver des valeurs suffisantes aux hauteurs $h$ et $h'$ du manomètre différentiel. Si l'on opère sur des gaz très-comprimés, on peut diminuer l'excursion du piston, ou remplacer le liquide huileux du manomètre différentiel par de l'acide sulfurique concentré, ce que j'ai fait quelquefois, ou même par du mercure. Mais avec mon appareil il est préférable de maintenir les différences de pressions très-faibles, autrement on aurait à craindre la déformation de la lame de caoutchouc.

On peut changer à volonté l'amplitude de l'excursion, en remplaçant la clef *lks* par une autre plus épaisse ou plus mince, ou en fixant sur la même clef des plaques de fer plus ou moins épaisses.

Lorsqu'on veut opérer sur de l'air sous des pressions plus grandes que celle de l'atmosphère, on n'a rien à changer à l'appareil. Le robinet $r$ de la *fig.* 5 étant ouvert, on comprime l'air sec dans le grand réservoir formant atmosphère artificielle, à l'aide de la pompe foulante mue par la machine; la pression se répand simultanément dans le réservoir EFGH et dans le corps de pompe ABCD; les colonnes du manomètre différentiel restent de niveau. Lorsqu'on a obtenu la force élastique que l'on désire, on ferme le robinet de l'atmosphère artificielle, on attend un quart d'heure pour que l'équilibre de température soit établi, et l'on opère exactement comme pour les expériences sous la pression de l'atmosphère. Seulement, il est nécessaire, surtout pour les fortes pressions, de noter le manomètre à mercure et à air libre pour chaque phase de l'expérience, afin de tenir compte de ses variations. Il est sage de rejeter les expériences pour lesquelles on a reconnu des variations

un peu notables qui peuvent provenir de quelque fuite dans l'appareil.

Désignons par F la pression observée sur le manomètre à air libre de l'atmosphère artificielle, et conservons les mêmes notations que ci-dessus, nous aurons

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{h'}{F + H + h'}, \quad x = \frac{1 + \alpha t}{\alpha} \frac{h - h'}{F + H + h'}.$$

Pour la valeur particulière $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\alpha}{1 + \alpha t}$, on a toujours

$$\theta = \frac{h - h'}{h'}.$$

Dans le courant des expériences, j'ai apporté à l'appareil quelques modifications qui en facilitent beaucoup la manœuvre.

La présence du ressort élastique à l'intérieur du réservoir EFGH est un inconvénient, parce qu'on ne peut pas le régler, modifier sa tension, sans démonter le couvercle. De plus, on peut craindre que ses mouvements élastiques dégagent un peu de chaleur qui influe sur la température $t$. Cette crainte n'est guère fondée, parce que cette chaleur se dissiperait dans la grande masse métallique de l'appareil, dont elle ne pourrait pas modifier la température d'une façon appréciable; de plus, elle n'agit jamais directement sur l'air contenu dans le corps de pompe, qui reste isolé de l'air ambiant du réservoir EFGH pendant toute l'expérience, c'est-à-dire pendant les phases 2 et 3.

Je fixe le ressort par sa branche U, sur un bâti en fer indépendant, que je maintiens à l'aide d'un fort étrier en fer sur une solive de bois; l'axe de la tige du piston est dans le plan du ressort. Je supprime le manche TS et je le remplace par un appendice de métal, à l'aide duquel je fixe l'extrémité P de la tige à la branche V du ressort. L'appendice est muni en outre d'un anneau, dans lequel on engage

un crochet terminant une corde qui s'enroule sur un petit treuil à rochet, fixé sur la même solive. C'est à l'aide de ce treuil que l'on tire la tige du piston, de façon que la vis $\nu$ de la tige puisse butter sur la clef *lks*, rabattue. On détache alors le crochet, et l'expérience se termine comme précédemment.

C'est cette disposition qu'il faut adopter quand on veut donner une grande excursion au piston. Dans ce cas, le ressort doit encore être fortement tendu quand la vis $\nu$ butte sur l'étrier, et il faut alors de grands efforts pour faire avancer le piston. L'emploi du treuil rend cette opération beaucoup plus facile. On peut même remplacer la corde du treuil par un fil de laiton à l'aide duquel on tire jusqu'à ce que le fil casse. On supprime dans ce cas le service de la clef, et la vis $\nu$ butte directement sur l'étrier.

Si l'on veut opérer sur l'air atmosphérique sous de très-faibles pressions, on fait le vide dans le grand réservoir, qui fonctionne comme atmosphère artificielle et qui communique librement avec l'appareil de la *fig.* 5, dont le robinet *r* est ouvert. Après avoir noté sur le manomètre à mercure à air libre la force élastique de l'air resté, on opère comme de coutume. J'ai pu opérer ainsi jusqu'à la pression de 100 millimètres environ, mais je donnais alors une excursion de $0^m,100$ au piston, afin de conserver une valeur suffisante aux hauteurs $h$ et $h'$.

L'appareil convient très-bien aussi pour d'autres gaz que l'air atmosphérique, mais comme il eût été difficile, surtout pour les gaz qu'on ne peut pas préparer en très-grande quantité, de remplir le grand réservoir formant atmosphère artificielle, j'ai supprimé ce réservoir. J'ai ajouté à la tubulure O un gros tube de cuivre rempli de chlorure de calcium en gros fragments, pour dessécher complétement le gaz qui peut pénétrer dans le réservoir de la *fig.* 5, et j'ai fait communiquer ce tube avec une grande cloche placée sur une cuve à eau et parfaitement équilibrée

par un contre-poids qui agit à l'aide d'un fil passant sur une poulie. Cette cuve reçoit le gaz sur lequel on veut opérer. On commence par faire le vide dans le récipient EFGH, à l'aide de la machine pneumatique, qui communique par une tubulure à trois branches montée sur le tube à chlorure de calcium, le robinet *r* du récipient EFGH étant ouvert. Quand ce vide est suffisant, on y laisse pénétrer le gaz de la cloche; on fait une seconde fois le vide, etc. Enfin, on remplit l'appareil complétement de gaz en équilibre de pression avec la cloche qui est très-sensiblement celle de l'atmosphère extérieure. Un manomètre spécial, chargé du même liquide que le manomètre différentiel, communique constamment avec le tube à chlorure de calcium et montre à chaque instant la différence de pression qui existe entre le gaz environnant le corps de pompe et l'air atmosphérique extérieur. C'est une très-petite correction à apporter à la hauteur H de l'atmosphère dans chacune des trois phases de l'expérience. L'opération se termine ensuite comme pour l'air atmosphérique.

Après la description si complète de l'appareil et de la manière d'opérer, je voudrais pouvoir terminer par la partie réellement importante du travail, c'est-à-dire par l'énoncé des résultats. Je ne puis dire que ceci : j'avais fait plus de six cents déterminations sur l'air atmosphérique depuis les forces élastiques de $0^m,10$ jusqu'à 6 mètres environ de mercure, en faisant varier toutes les circonstances qui peuvent influer sur le résultat; je m'occupais du calcul définitif de chaque expérience et de la mise en tableaux; mais, hélas! quand je suis rentré dans mon laboratoire, je n'ai plus rien retrouvé de ce long travail.

# SUR LA CHALEUR ABSORBÉE PAR LA VAPORISATION DE QUELQUES SUBSTANCES TRÈS-VOLATILES;

PAR M. V. REGNAULT.

Dans les trois volumes que j'ai publiés sous le titre : *Relation des expériences entreprises pour déterminer les lois et les données physiques nécessaires au calcul des machines à feu,* et qui forment les tomes XXVI, XXXI et XXXVII des *Mémoires de l'Académie des Sciences*, on trouve plusieurs indications de recherches expérimentales que j'annonce comme terminées, mais qui n'ont pas été publiées jusqu'ici.

Lorsque j'entrepris cette longue série de travaux, je me faisais illusion sur le temps qui me serait nécessaire pour les mener à bonne fin, et j'adoptais un ordre méthodique de publication qu'il est facile de reconnaître dans les volumes publiés. Je cherchais à classer mes travaux de façon que chaque Mémoire n'eût à s'appuyer que sur les éléments fournis par les Mémoires précédents. Cet ordre était parfaitement logique, mais il avait l'inconvénient grave de retarder souvent beaucoup la publication d'expériences achevées, uniquement parce que, pour être complètes, elles exigeaient la connaissance de certaines données que je devais fixer par des expériences ultérieures.

Aussi, lorsque je commençai, en 1868, l'impression de mon troisième volume (t. XXXVII des *Mémoires de l'Académie*), je me proposais de faire entrer dans ce volume la totalité des expériences que j'avais faites jusqu'alors; en un mot, je me proposais de faire une liquidation de mes travaux antérieurs pour acquérir plus de liberté pour mes recherches futures.

Malheureusement, je ne parvins pas à réaliser ce projet;

portes d'entrée, la défense de causer aucun dégât. Pour plus de sûreté, des sentinelles furent placées aux dites portes.

Je fus moins heureux pour la nouvelle Manufacture, qui se trouvait sous un feu continu. Trois fois, à des jours différents, je tentai, avec l'aide d'officiers prussiens et bavarois, de pénétrer dans mon laboratoire pour sauver mes papiers; mais je trouvai la porte fermée et les abords encombrés de barricades; je reconnus seulement que la défense allemande de causer des dégâts était apposée sur la porte.

Malheureusement pour moi, les bonnes intentions du commandant du troisième corps allemand n'ont pas produit l'effet désiré : mon laboratoire a été entièrement saccagé, tous mes instruments, même les grosses machines motrices, ont été brisés à coups de marteau; mes registres, mes papiers, ont été brûlés ou déchirés. Je n'ai réussi à sauver que quelques feuilles détachées, quelques rares portions de registres qui n'étaient pas entièrement consumés par le feu.

J'ai cru nécessaire de donner ces détails pour montrer aux savants par quelle cause je suis aujourd'hui dans l'impossibilité de publier des travaux dont j'ai annoncé précédemment l'existence : je ne puis même plus songer à refaire ces expériences, car tous mes instruments sont détruits et mon laboratoire anéanti.

---

Pour conserver les rares épaves de ce naufrage, je me propose de publier, dans les *Annales de Chimie et de Physique,* plusieurs Notes où je rendrai un compte sommaire des expériences que j'ai faites et qui n'ont pas été publiées. Je m'attacherai surtout à exposer les méthodes *que j'ai suivies*, et à décrire les appareils dont je puis don-

ner des dessins exacts; enfin, j'y joindrai les résultats obtenus pour celles de ces expériences, hélas! fort rares, dont j'ai pu retrouver les éléments numériques.

Je commencerai par les expériences entreprises pour déterminer *les quantités de chaleur absorbées par la vaporisation, sous diverses pressions, des substances très-volatiles qui sont gazeuses à la température ordinaire.*

Je rappellerai que j'ai déjà publié deux Mémoires sur la chaleur absorbée par la vaporisation des corps (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 635, et t. XXXI, p. 762). Ces Mémoires se rapportent seulement aux substances qui distillent sous la pression de l'atmosphère à des températures comprises entre + 12 et + 160 degrés. J'eus l'idée malheureuse de réserver pour un volume suivant les expériences que j'avais déjà faites sur les substances éminemment volatiles. La raison qui m'avait fait prendre cette décision était la suivante : dans le procédé que j'ai appliqué aux substances éminemment volatiles, la chaleur absorbée par la détente du gaz forme souvent une partie considérable de la chaleur totale observée, de sorte que l'on ne peut pas calculer la chaleur latente de vaporisation, si l'on ne connaît pas préalablement la chaleur absorbée par la détente de la substance gazeuse dans les conditions spéciales où elle se fait. Je ne voulais donc publier mes expériences sur la chaleur latente de vaporisation des substances éminemment volatiles qu'après avoir fait paraître mon Mémoire sur la chaleur absorbée dans les divers modes de détente des gaz.

Les deux Mémoires sur la détente des gaz et sur la chaleur absorbée par la vaporisation des substances éminemment volatiles devaient trouver place dans le t. XXXVII des *Mémoires de l'Académie*, mais j'ai expliqué, p. 925 de ce volume, la cause qui m'a encore empêché de publier *in extenso* le Mémoire sur les chaleurs latentes de vaporisation. J'ai dû me borner à décrire les appareils qui m'ont

servi pour ces recherches, et à montrer l'application que j'en avais faite à l'acide carbonique liquide.

Voici la liste des substances sur lesquelles j'ai opéré; je les range suivant l'ordre de volatilité croissante :

| | | | o | | m |
|---|---|---|---|---|---|
| Éther chlorhydrique de l'alcool..... | $C^4H^5Cl$, | bouillant à | +12,5o | sous la pression | 0,76o. |
| Acide sulfureux..... | $SO^2$ | » | —10,08 | » | |
| Éther simple de l'esprit de bois..... | $C^2H^3O$ | » | —23,65 | » | |
| Éther chlorhydrique de l'esprit de bois. | $C^2H^3Cl$ | » | —23,73 | » | |
| Ammoniaque..... | $AzH^3$ | » | —38,5 | » | |
| Acide sulfhydrique.. | HS | » | —61,8 | » | |
| Acide carbonique... | $CO^2$ | » | —78,2 | » | |

J'ai déjà publié une partie de mes expériences sur l'acide carbonique liquide; j'ai retrouvé, dans les ruines de mon laboratoire, les procès-verbaux d'une partie des expériences que j'ai faites sur l'ammoniaque liquide et sur l'éther chlorhydrique de l'alcool; mais j'ai perdu totalement tout ce qui se rapportait à l'acide sulfureux, aux deux éthers de l'esprit de bois et à l'hydrogène sulfuré.

Je dois donc me contenter de faire connaître les résultats de mes recherches sur l'acide carbonique, sur l'ammoniaque et sur l'éther chlorhydrique $C^4H^5Cl$.

## *Acide carbonique.*

J'ai publié, dans les *Mémoires de l'Académie*, t. XXXVII, p. 925, la description détaillée des appareils qui m'ont servi pour mes expériences sur la chaleur latente de vaporisation des substances éminemment volatiles, et l'application que j'en ai faite à l'acide carbonique liquide; je pourrais donc me dispenser de reproduire ici cette description en renvoyant le lecteur au volume cité. Malheureusement, les *Mémoires de l'Académie des Sciences* de Paris ne sont *pas à la disposition* de tous les savants, et le travail que je

publie aujourd'hui serait difficilement compris par la plupart des lecteurs des *Annales*, si je ne leur donnais pas ici les figures des appareils et une description complète de la méthode.

Le premier appareil que j'ai employé pour l'acide carbonique liquide consiste en deux calorimètres GHIK, QRST (*Pl. III, fig.* 1, 2 et 3). C'est dans le premier calorimètre GHIK que se fait la vaporisation du liquide qu'on y a condensé par compression; la vapeur, *que j'admets saturée sous la pression qui convient à la température de ce calorimètre,* traverse un serpentin qui lui donne cette température et se détend dans le second calorimètre QRST, jusqu'à la pression atmosphérique. J'appellerai ce second calorimètre *calorimètre de détente.*

Deux forts cylindres en laiton ABC, DEF (*fig.* 1, *Pl. III*), sont vissés, puis soudés à la soudure d'argent sur une pièce en laiton *ebcf.* Cette pièce est forée suivant *abe*, suivant *xj*, et suivant *i*. Un gros robinet R, percé suivant deux directions rectangulaires, est monté sur cette pièce. A l'aide de ce robinet, on peut faire communiquer à volonté l'intérieur du récipient ABC, par le tube *dx*, avec le réservoir qui contient le liquide sous haute pression, lorsque le robinet R est dans la position représentée par la *fig.* 1, ou avec le tube latéral DEF, quand on tourne ce robinet dans la position représentée (*fig.* 5).

Sur l'ouverture *i* (*fig.* 1), communiquant avec l'intérieur du tube DEF, on a soudé hermétiquement un serpentin en cuivre rouge, qui circule en spirale autour de l'ensemble des deux tubes ABC et DEF. Ce serpentin *ghklm* (*fig.* 2), a un diamètre intérieur de 4 millimètres, et il se termine en *m* par un orifice capillaire en mince paroi.

L'appareil complexe que je viens de décrire se place dans une cuve en laiton GHIK; on l'y fixe à l'aide d'un écrou *y*, qui se monte sur l'extrémité *lm* du serpentin et s'appuie sur la paroi de la cuve. Une petite tige

métallique verticale *uv* (*fig.* 1) sert à maintenir le système.

Le calorimètre pour la détente se compose d'un grand espace cylindrique MNOP (*fig.* 2), dans lequel le gaz se détend au sortir de l'orifice capillaire *m*. L'extrémité *lm* du serpentin est fixée à l'aide d'un bouchon de liége dans la tubulure *np*. Le récipient MNOP communique en *w* avec un serpentin qui tourne autour de lui en spirale, pour déboucher en dehors suivant le tube *rs*. La section intérieure de ce serpentin est de 8 millimètres.

Chacun des calorimètres est muni d'un thermomètre à mercure très-sensible, et d'un agitateur qui remue l'eau d'un mouvement uniforme.

Je vais décrire les expériences que j'ai faites avec cet appareil sur l'acide carbonique liquide.

L'acide carbonique a été liquéfié dans le réservoir ordinaire de l'appareil Thilorier. On a mis ce réservoir dans une cuve pleine d'eau et on lui donne une position telle, que le tube étroit, par lequel on fait sortir ordinairement l'acide carbonique liquide, plonge seulement dans l'atmosphère gazeuse de ce réservoir.

Le système des deux récipients ABC, DEF avec le serpentin qui y est joint est retiré de la cuve GHIK; on le place dans une autre cuve remplie d'un mélange réfrigérant liquide. On adapte en *d* le tube de cuivre qui communique avec le réservoir Thilorier. Le robinet R est dans la position que montre la *fig.* 1. On ouvre le robinet du réservoir; le gaz acide carbonique passe dans le récipient ABC, où il se liquéfie de nouveau à cause de la basse température. On s'assure alors qu'il n'y a aucune perte de gaz; cela est facile, puisque l'appareil est plongé dans un liquide. Le second récipient DEF ne communique pas avec le premier ABC; il est rempli d'acide carbonique sous la pression de l'atmosphère, et l'on peut reconnaître qu'il ne sort pas de gaz par l'orifice capillaire *m*.

Quand on juge qu'il s'est formé une quantité suffisante d'acide carbonique liquide dans le récipient ABC, on tourne le robinet R dans la position de la *fig.* 6, et l'on détache le tube *dx*. On fait séjourner pendant quelque temps l'appareil dans l'eau à la température ambiante, puis on l'essuie et on le sèche complétement. On l'attache ensuite sous l'un des plateaux d'une balance, et l'on rétablit l'équilibre par une tare. On s'assure ainsi, bien rigoureusement, que l'appareil ne présente aucune fuite.

L'appareil est ensuite replacé dans la cuve GHIK; on y ajoute le calorimètre de détente QRST, comme le montre la *fig.* 2; enfin on charge chacun des calorimètres d'une quantité d'eau préalablement fixée, et l'on met les agitateurs en mouvement. Le système des calorimètres est renfermé dans une caisse qui le préserve autant que possible des courants extérieurs. Le gaz sortant du calorimètre de détente par le tube *rs* est dirigé vers un compteur, sur lequel on apprécie la vitesse du courant aux divers moments, et finalement la quantité totale de gaz sortie pendant l'expérience.

On attend un quart d'heure environ, pour être certain que l'acide carbonique liquide du récipient ABC s'est mis en équilibre de température avec l'eau de son calorimètre, et l'on fait l'observation des dix minutes initiales pour déterminer les variations de température que subissent les thermomètres T et T′ des deux calorimètres par les causes extérieures.

On tourne alors brusquement le robinet R, de la position (*fig.* 6) qu'il a maintenant à la position de la *fig.* 5. L'acide carbonique liquide du récipient ABC prend l'état gazeux; il passe dans le récipient accessoire DEF, de là dans le serpentin où il se met en équilibre de température avec l'eau de ce calorimètre; il s'échappe par l'orifice capillaire *m*, se détend dans le grand espace cylindrique MNOP, traverse, sous une pression très-peu différente de celle de

l'air extérieur, le large serpentin de la cuve QRST, et sort par le tube *rs* pour se rendre dans le compteur.

J'admets :

1° Que l'acide carbonique liquide du récipient ABC est toujours en équilibre avec la température variable $\theta$ de l'eau qui l'environne, par suite que l'atmosphère qui le surmonte est de la vapeur d'acide carbonique saturée à cette température $\theta$;

2° Que cet état de saturation continue dans le récipient additionnel DEE et dans le serpentin jusqu'à l'orifice capillaire *m*.

La détente se fait dans le second calorimètre au sortir de l'orifice *m* depuis la pression $F_\theta$, qui est la tension de la vapeur d'acide carbonique à saturation à la température $\theta$, jusqu'à la pression atmosphérique H. Enfin le gaz sort de ce calorimètre par un tube dont la section a 8 millimètres, et j'admets qu'il a la température $\tau$ de l'eau de ce calorimètre.

On continue à observer la marche des thermomètres T et T′ pendant l'écoulement du gaz, et quand l'écoulement est terminé, ce que l'on reconnaît facilement au compteur, on continue encore à observer, de minute en minute, les thermomètres pendant dix minutes, pour être certain que les diverses parties de chaque calorimètre sont bien en équilibre de température. Enfin, on procède à l'observation des dix minutes finales, sous l'influence des causes perturbatrices extérieures.

On détache maintenant l'appareil aux deux récipients accouplés, avec serpentin, de la cuve GHIK; cet appareil est rempli, comme au commencement de l'expérience, de gaz acide carbonique sous la pression de l'atmosphère. Après l'avoir bien essuyé et séché, on le replace sur la balance. Le poids P, qu'il faut lui ajouter pour rétablir l'équilibre avec la tare, représente le poids de l'acide carbonique qui s'est écoulé à travers l'appareil.

Le poids total P de l'acide carbonique qui sortira du récipient se compose du poids inconnu P′ d'acide carbonique qui s'y trouve à l'état liquide, et du poids P — P′ d'acide carbonique gazeux qui occupe le reste de l'espace du récipient, à une température $\theta$ et avec une force élastique $F_\theta$, qui est celle de la vapeur de l'acide carbonique à saturation à la température $\theta$. La force élastique $F_\theta$ doit être calculée par la formule que j'ai donnée (*Mémoires de l'Académie*, t. XXXI, p. 625).

*Premier calorimètre.*

Je désigne par $\theta'$ la température finale du premier calorimètre, et j'admets que la totalité de l'acide carbonique sort de ce calorimètre par l'orifice capillaire $m$ à la température moyenne $\frac{\theta+\theta'}{2}$, par suite, avec la force élastique $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$, qui correspond à cette température moyenne.

Je représente par $\Delta\theta$ la variation de température qu'a subie ce premier calorimètre pendant l'expérience, cette variation ayant été corrigée, préalablement, des effets produits par les causes perturbatrices extérieures. J'appellerai M la valeur en eau du premier calorimètre.

La quantité Q de chaleur perdue sera

$$Q = M\Delta\theta.$$

D'après notre hypothèse, elle se compose :

1° De la quantité de chaleur qu'un poids P′ d'acide carbonique liquide, à la température $\theta$, prend pour se transformer en vapeur saturée à la température $\frac{\theta+\theta'}{2}$;

2° De la quantité de chaleur correspondant au travail mécanique développé pour pousser cette vapeur hors de ce calorimètre, à travers l'orifice capillaire $m$, dans le second calorimètre où elle se détend;

3° De la quantité de chaleur correspondant au travail mécanique développé dans le premier calorimètre pour pousser hors de ce calorimètre, à travers l'orifice capillaire $m$, le poids $(P - P')$ d'acide carbonique gazeux existant primitivement à la température $\theta$ et avec la force élastique $F_\theta$ et qui se détend également dans le second calorimètre.

*Second calorimètre.*

Soient :

$M'$ la valeur en eau de ce calorimètre,
$\tau$ sa température primitive,
$\tau'$ sa température finale.

Nous admettrons que le poids total P d'acide carbonique arrive dans ce calorimètre avec la température moyenne $\frac{\theta + \theta'}{2}$ du premier calorimètre, et qu'il en sort à l'état de gaz sous la pression de l'atmosphère extérieure et à la température moyenne $\frac{\tau + \tau'}{2}$ du second calorimètre.

$\Delta\tau$ l'abaissement de température qu'a subi ce calorimètre, après correction des effets produits par les causes perturbatrices extérieures.

Enfin $Q'$ la quantité de chaleur perdue par ce calorimètre.

Nous aurons

$$Q' = M'\Delta\tau.$$

Je vais inscrire quelques données numériques, nécessaires pour déterminer les éléments qui entrent dans le calcul des expériences.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Poids du premier calorimètre..... | 2465gr,66 | Valeur en eau... | 231gr,53 |
| Poids de l'eau de jauge..... | | | 2122,02 |
| | | M = | 2353,55 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Poids du second calorimètre ..... | 2255gr,79 | Valeur en eau... | 211gr,82 |
| Poids de l'eau de jauge..... | | | 1735,23 |
| | | M' = | 1947,05 |

*Dimensions des deux récipients cylindriques du premier calorimètre.*

| | | |
|---|---|---|
| Gros cylindre. | Diamètre intérieur..... | 41mm |
| | Hauteur..... | 189 |
| Petit cylindre. | Diamètre intérieur..... | 18 |
| | Hauteur..... | 189 |

La capacité de chacun de ces cylindres peut être calculée d'après ces données, mais en y ajoutant la capacité de la calotte sphérique qui les termine en bas.

La capacité du grand cylindre ABC, qui est la seule que nous ayons besoin de connaître, a été trouvée de $269^{cc},6$.

D'après Thilorier, la densité de l'acide carbonique liquide serait à peu près 0,8 vers + 15 degrés; dans ce cas, le grand récipient ABC pourrait contenir $215^{gr},6$ d'acide carbonique liquide.

Dans chaque expérience, la pesée donne la quantité totale d'acide carbonique qui s'écoule de l'appareil; le compteur donne le nombre de litres occupés par ce gaz à une température et à une pression connue, et l'on peut calculer le poids qui y correspond. On a donc deux moyens de connaître le poids P; les deux résultats diffèrent toujours très-peu.

On n'a aucun moyen précis pour connaître le poids P' d'acide carbonique qui existe réellement à l'état liquide

dans le récipient ABC, mais on en obtient une valeur très-approchée de la manière suivante.

Je prendrai pour exemple l'expérience I du tableau qui va suivre. Le poids total de l'acide carbonique, d'après la pesée, est $189^{gr},45$. Supposons que cet acide soit liquide en entier; il occuperait, dans le récipient, un volume $269^{cc},6 \times \frac{189,45}{215,6}$, c'est-à-dire $236^{cc},90$. Il resterait donc un espace libre de $32^{cc},7$; cet espace était rempli d'acide carbonique gazeux à la température $\theta$ et sous la force élastique F.

Ce volume d'acide carbonique gazeux pèse

$$32,7 \times 0^{gr},001293 \times 1,529 \times \frac{1}{1+2\theta}\frac{F}{760}.$$

Il serait plus exact de tenir compte du grand écart que l'acide carbonique présente par rapport à la loi de Mariotte, mais il ne s'agit ici que de l'évaluation d'une très-petite quantité.

Pour l'expérience I,

$$\theta = 15^{\circ},63,$$
$$F = 40286^{mm}.$$

Le poids de l'acide carbonique gazeux est donc de $3^{gr},240$.

Par suite, le poids de l'acide carbonique liquide est de $186^{gr},21$.

Ainsi, l'on a

$$P' = 186^{gr},21,$$
$$P - P' = 3^{gr},240.$$

*C'est* de cette manière qu'on a calculé les valeurs de P′ *et de* $P - P'$ du tableau.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| P..... | $189^{gr},45$ | 181,50 | 172,10 |
| P'..... | $186^{gr},21$ | 177,09 | 166,58 |
| P — P'..... | $3^{gr},240$ | 4,407 | 5,519 |
| $\theta$..... | $15°,627$ | 17,575 | 16,751 |
| $\theta'$..... | $11°,725$ | 13,970 | 13,268 |
| $\frac{\theta+\theta'}{2}$..... | $13°,676$ | 15,772 | 15,009 |
| $F_\theta$..... | $40286^{mm},0$ | 42258,0 | 41422,0 |
| $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$..... | $38416^{mm},0$ | 40430,0 | 39657,0 |
| $\Delta\theta$..... | $-3°,9308$ | −3,5161 | $-3°,4365$ |
| $M\Delta\theta$..... | −9251,6 | −8275,4 | −8088,1 |
| $\tau$..... | $14°,069$ | 13,404 | 12,786 |
| $\tau'$..... | $13°,151$ | 12,385 | 11,980 |
| $\Delta\tau$..... | $-0°,9104$ | −1,1390 | −0,9425 |
| $M'\Delta\tau$..... | −1772,6 | −2217,7 | −1835,1 |
| $M\Delta\theta + M'\Delta\tau$. ... | −11024,2 | −10493,1 | −9923,2 |

Ce tableau renferme tous les éléments que l'on déduit immédiatement des observations. Avant de les utiliser à l'analyse des effets qui se sont produits, successivement, dans les deux calorimètres, il est nécessaire que je rappelle quelques définitions.

Dans mes précédents Mémoires sur les chaleurs absorbées par la vaporisation des liquides, dont l'ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère se fait entre + 12 degrés et + 160 degrés, j'ai appelé *chaleur totale* la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids du liquide à zéro pour le transformer en vapeur saturée sous la pression F, la vapeur faisant d'ailleurs le travail nécessaire pour occuper le volume qui lui convient sous cette pression F, sans changer de température et en reprenant l'état de repos. Dans ma méthode d'opérer pour ces expériences, le liquide, en repos dans la chaudière, prend au foyer la quan-

tité de chaleur nécessaire pour se réduire en vapeur saturée sous la pression F, et de plus la chaleur nécessaire pour donner à cette vapeur la quantité de mouvement qui la fait passer dans le calorimètre, *où la pression est la même que dans la chaudière*. La vapeur se condense et prend l'état de liquide en repos dans le calorimètre. Le calorimètre absorbe ainsi non-seulement la chaleur de vaporisation, mais aussi celle qui devient libre par l'annulation du mouvement. La chaleur absorbée par le calorimètre est donc précisément celle que le foyer a donnée au liquide en repos de la chaudière pour le réduire en vapeur saturée sous la pression F et faire sortir cette vapeur sans qu'elle change de température ni de pression. Si le liquide condensé dans le calorimètre est ramené à zéro, cette chaleur sera précisément la *chaleur totale* que je viens de définir.

Voyons maintenant si les choses se passent de même dans le procédé que j'applique aux liquides éminemment volatils. Ici la chaudière est en même temps le calorimètre qui mesure directement la chaleur prise par la volatilisation, mais la vapeur passe par des phases différentes.

En effet, le premier calorimètre donne au liquide en repos la chaleur nécessaire pour le volatiliser sous la pression F, et de plus la force motrice par laquelle la vapeur s'échappe par l'orifice capillaire qui termine le premier calorimètre, mais qui se trouve à l'intérieur du second. Nous supposons que, pendant toute l'expérience, la vapeur est constamment saturée sous la pression $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$ correspondant à la température moyenne $\frac{\theta+\theta'}{2}$ du calorimètre. Cette supposition s'éloigne souvent beaucoup de la vérité, ainsi que je le montrerai plus loin.

La vapeur, à la température $\frac{\theta+\theta'}{2}$ et saturée sous la pression $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$, se détend dans le second calorimètre jus-

qu'à la pression H de l'atmosphère extérieure et sort à la température moyenne $\frac{\tau+\tau'}{2}$ du second calorimètre en conservant toute la vitesse qu'elle a prise après sa détente. Le second calorimètre donne donc la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer le gaz de la température $\frac{\theta+\theta'}{2}$ à la température $\frac{\tau+\tau'}{2}$, et de plus celle qui s'absorbe quand un gaz en mouvement s'échappe par un petit orifice, se détend et s'échappe sous la pression de l'atmosphère *avec toute la vitesse acquise*. L'étude de ce dernier phénomène se trouve dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 587.

En résumé, si les choses se passent réellement comme je l'ai supposé, il suffira d'ajouter la quantité de chaleur qui fera passer la substance liquide de $\theta$ à zéro, à la perte de chaleur qu'a subie le premier calorimètre, pour avoir la *chaleur totale* de vaporisation sous la pression $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$. La chaleur totale est donc donnée uniquement par les observations faites sur le premier calorimètre.

Au commencement de l'expérience, le premier calorimètre contient :

1° Un poids P′ d'acide carbonique liquide à sa température initiale $\theta$;

2° Un poids (P — P′) d'acide carbonique resté gazeux à cette même température $\theta$. C'est de la vapeur à saturation dont la force élastique F peut être calculée à l'aide de la formule que j'ai donnée (t. XXXI, p. 625).

L'expérience n'est faite que pour déterminer l'effet produit par l'acide liquide; il faut donc retrancher de la quantité $M\Delta\theta$, observée sur le premier calorimètre, la quantité de chaleur $q$ employée à pousser le poids (P — P′) d'acide carbonique gazeux hors de l'orifice capillaire, la pression initiale étant F et la détente se faisant jusqu'à H.

On peut admettre que ce gaz sort dès le commencement de l'expérience; sa force élastique est alors $F_0$, sa température $\theta$, et l'on peut poser (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t, XXXVII, p, 889).

$$q = \frac{10333}{1,2932 \times 1,529} \frac{P - P'}{\varepsilon} (1 + \alpha\theta),$$

où $\varepsilon$ représente l'équivalent mécanique de la chaleur qui convient à l'acide carbonique gazeux entre les forces élastiques $F_0$ et H. Malheureusement cette donnée nous manque; mes expériences des pages 889 et 893, t. XXXVII des *Mémoires de l'Académie*, montrent que la valeur de $\varepsilon$ diminue rapidement à mesure que la pression augmente; mais dans ces expériences le gaz n'a pas dépassé la force élastique de 12540 millimètres, tandis que, dans les expériences actuelles, pour lesquelles il faut connaître la valeur de $\varepsilon$, la force élastique a atteint 42258 millimètres. Mon intention était de me servir du même appareil pour déterminer cet élément sous ces très-fortes pressions, mais j'en ai été empêché par un accident grave, survenu à l'appareil, et j'ai dû y renoncer pour le moment.

Je me suis contenté de calculer, d'après les résultats consignés p. 889 et suivantes, une formule d'interpolation

$$E - \varepsilon = B(F - H) + C(F - H)^2,$$

dans laquelle $\varepsilon = E$ quand $F - H = 0$.

Sur une courbe graphique, que j'ai tracée de manière à satisfaire le mieux possible à toutes les données de l'expérience, je relève les éléments suivants :

$$F - H = 6000^{mm} \ldots\ldots \quad E - \varepsilon = 50,0$$
$$F - H = 12000 \ldots\ldots \quad E - \varepsilon = 91,5$$

Je déduis de là

$$\text{Log } B = \bar{3},95635\,97 \quad (B \text{ positif.})$$
$$\text{Log } C = \bar{7},07208\,65 \quad (C \text{ négatif.})$$

Cette courbe tourne sa concavité vers l'axe des abscisses, de sorte que $E - \varepsilon$ s'accroît moins rapidement que l'excès de pression $(F - H)$.

La formule étant calculée depuis $F - H = 0$ jusqu'à $F - H = 12000$ millimètres ne peut pas être employée avec confiance pour des pressions plus élevées. Elle ne donnera donc que des valeurs, plus ou moins approchées, pour les très-grandes forces élastiques qui existent dans les expériences que nous discutons maintenant.

Dans les expériences de la page 389, la moyenne de F est $41322^{mm},3$, à laquelle correspond une moyenne de $F - H = 40562$ millimètres.

La formule donne

$$E - \varepsilon = 172,6, \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = 263,5.$$

Les valeurs de $q$, calculées pour chaque expérience avec cette valeur de $\varepsilon$, sont

$$\begin{array}{cccc} & \text{I} & \text{II} & \text{III} \\ q = & -67,98 & -93,10 & -116,26 \end{array}$$

Cette quantité doit être retranchée de $M\Delta\theta$ pour avoir la quantité de chaleur Q enlevée au premier calorimètre par le poids P′ d'acide carbonique liquide, primitivement à la température $\theta$ et qui sort, *par hypothèse,* de ce premier calorimètre à l'état de vapeur saturée à la température $\frac{\theta + \theta'}{2}$ et sous la pression constante $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$.

On a ainsi

$$\begin{array}{cccc} & \text{I} & \text{II} & \text{III} \\ Q = & 9183,62 & 8182,3 & 7971,84 \end{array}$$

En divisant les valeurs de Q par celles de P′ pour chaque expérience, on obtient *la quantité de chaleur* $\lambda$ *qu'un gramme d'acide carbonique liquide à la température* $\theta$ *et sous la pression* F *absorbe quand il se transforme en gaz*

*acide carbonique se dégageant à l'état de saturation à la température* $\frac{\theta + \theta'}{2}$, *par suite avec la force élastique* $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$.

Ces valeurs sont les suivantes :

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$ = | 3841$\overset{mm}{6}$,0 | 40430,0 | 39657,0 |
| $\lambda$ = | 49,319 | 46,204 | 47,873 |

Pour que la quantité $\lambda$ représentât notre chaleur totale, il faudrait que l'acide carbonique liquide eût été mis dans le calorimètre avec la température de zéro. Dans ce cas il aurait pris à ce calorimètre une quantité de chaleur $s$ représentée par $C\theta$, C représentant la chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique liquide entre les températures zéro et $\theta^o$. Mais nous ne connaissons pas cette chaleur spécifique.

Les valeurs de $\lambda$ ne peuvent être exactes que si les hypothèses que j'ai énoncées, et sur lesquelles le calcul est basé, sont elles-mêmes exactes. Or nous avons supposé que l'acide carbonique liquide se volatilisait tout entier à l'état de vapeur saturée à une température constante $\frac{\theta + \theta'}{2}$ qui est la température moyenne du premier calorimètre et avec la force élastique $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$ qui y correspond. Pour cela il faut que l'acide carbonique liquide et gazeux reste toujours dans notre calorimètre en équilibre de température avec l'eau qui l'environne. L'observation des quantités de gaz écoulé par minute, telle qu'elle est donnée par le compteur, montre qu'il n'en est pas ainsi. La vaporisation de l'acide carbonique est très-rapide dans les premières minutes, mais elle se ralentit ensuite considérablement. Évidemment l'acide liquide descend beaucoup au-dessous de la température de l'eau du calorimètre, de sorte que la force *élastique sous laquelle* l'ébullition a lieu est bien inférieure

à la pression $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$ que nous avons admise dans nos calculs; de plus elle est constamment variable suivant une loi qu'il est impossible de définir.

Les observations faites sur le second calorimètre vont nous renseigner à cet égard. En effet, un poids P d'acide carbonique gazeux traverse ce calorimètre sous la pression H, et sa température descend de $\frac{\theta+\theta'}{2}$ à $\frac{\tau+\tau'}{2}$; il donne donc à ce calorimètre une quantité de chaleur représentée par

$$s = Pc\left(\frac{\theta+\theta'}{2} - \frac{\tau+\tau'}{2}\right),$$

$c$ étant la chaleur spécifique de l'acide carbonique gazeux, égale à 0,19129.

Cela donne

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| $s =$ | $+2,391$ | $+99,887$ | $+86,450$ |

Si le gaz avait à son entrée dans le second calorimètre la température $\frac{\tau+\tau'}{2}$ qu'il a à sa sortie, la perte de chaleur Q' que ce second calorimètre subirait serait

$$M'\Delta\tau + s = Q',$$

et l'on aurait alors, pour les trois expériences,

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| $Q' =$ | $-1775,0$ | $-2317,6$ | $-1921,6$ |

Mais le gaz se détend dans ce calorimètre depuis la pression initiale inconnue $f$ jusqu'à la pression H de l'atmosphère extérieure, exactement dans les conditions des expériences décrites (*Mémoires de l'Académie*, t. XXXVII, p. 657). Or ces expériences montrent que, pour un changement de force élastique correspondant à 1 mètre de mer-

cure, la température du gaz descend de $\gamma_1$ degrés, la valeur moyenne de $\gamma_1$ augmentant notablement avec la valeur de la pression initiale $f$ (p. 664, même volume) et que l'on peut poser (p. 940)

$$Pc\gamma_1 \frac{f - H}{1000} = Q'.$$

Si la force élastique $f$ est précisément celle que la vapeur d'acide carbonique à saturation possède à la température moyenne $\frac{\theta + \theta'}{2}$ du premier calorimètre, ainsi que nous l'avons admis dès l'origine de nos calculs, nous pouvons poser $\gamma_1 = -2°,124$ (p. 664), et calculer la valeur de $Q'$ d'après la formule précédente. On trouve ainsi

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| $Q' =$ | $-2970,5$ | $-2992,8$ | $-2781,6$ |

Ces valeurs de $Q'$ calculées sont toujours beaucoup plus grandes que celles qui sont déduites des observations faites sur le second calorimètre. Donc dans l'équation

$$Pc\gamma_1 \frac{f - H}{1000} = Q',$$

où il n'y a d'inconnu que le facteur $\gamma_1 (f - H)$, il faut que la valeur supposée à $f$ soit beaucoup trop grande; en d'autres termes, il faut que l'acide carbonique liquide bouille à une température beaucoup plus basse que celle de l'eau qui l'entoure. Naturellement l'abaissement de température sera d'autant plus considérable que la vaporisation sera plus rapide. Le tableau suivant présente le nombre de litres écoulés par seconde dans chaque expérience, tel qu'il a été relevé par le compteur à gaz.

| Minutes | Nombre de litres écoulés par minute. I | II | III |
|---|---|---|---|
| 0 | | | |
| 1..... | 25 | 13,1 | 9 |
| 2..... | 26,5 | 13,0 | 19 |
| 3..... | 21,3 | 9,0 | 17 |
| 4..... | 17,2 | 7,0 | 13 |
| 5..... | 12,3 | 7,0 | 10 |
| 6..... | | 6,0 | |
| 7..... | | 5,0 | |
| 8..... | 0,6 | 5,0 | 25,6 |
| 9..... | | 5,5 | |
| 10..... | | 4,5 | |
| 15..... | | 23,0 | |
| 20..... | | 1,2 | |

On reconnaît ici que la vitesse d'écoulement diminue rapidement à mesure que le temps se prolonge, preuve évidente que la température du liquide s'abaisse rapidement par le fait de la distillation. C'est dans l'expérience I que la distillation a été le plus rapide.

De l'équation

$$Pcy_1\frac{(f-H)}{1000}=Q'$$

on tire

$$y_1(f-H)=\frac{1000}{Pc}Q'.$$

Laissons à $y_1$ la valeur $-2°,124$ et mettons pour $Q'$ les valeurs, déduites de l'observation, qui sont inscrites au tableau. Nous aurons

| $\frac{F+F'}{2}-H$ | $f-H$ | Température d'ébullition de l'acide carbonique sous la pression $f$. |
|---|---|---|
| 38591 mm | 23060 mm | $-4°,4$ |
| 40584 | 31428 | $+4,6$ |
| 39780 | 27481 | $-0,2$ |

Nous venons de démontrer que l'acide carbonique gazeux ne présente dans le calorimètre qu'une force élastique $f$ beaucoup plus faible que celle $\frac{F+F'}{2}$ que nous avons admise. S'il en est ainsi, nous avons introduit dans le calcul de $f-H$ une valeur de $\gamma_1$ trop grande, et il est nécessaire de calculer cette valeur pour chaque expérience (*Mémoires de l'Académie*, t. XXXVII, p. 664).

Nous trouvons ainsi :

| | |
|---|---|
| Première expérience..... | $\gamma_1 = 1^{o},8800$ |
| Deuxième expérience ..... | $\gamma_1 = 2,0090$ |
| Troisième expérience..... | $\gamma_1 = 1,9493$ |

Les valeurs de $f-H$ calculées avec ces valeurs spéciales de $\gamma_1$, donnent :

| | Température d'ébullition de l'acide carbonique sous la pression $f$. |
|---|---|
| Première expérience : $f-H = 26053^{m}$... | $-0^{o},00$ |
| Deuxième expérience : $f-H = 33227$... | $+8,82$ |
| Troisième expérience : $f-H = 29954$... | $+4,95$ |

Les valeurs de $f$ déduites de ce dernier tableau sont donc les pressions moyennes sous lesquelles l'ébullition de l'acide carbonique a eu lieu réellement dans chacune de mes expériences; les températures d'ébullition sont très-inférieures aux températures moyennes $\frac{\theta+\theta'}{2}$ de l'eau du calorimètre.

Mais quand la vapeur se dégageant du liquide est à une aussi basse température, peut-on espérer que la vapeur reprendra la température $\frac{\theta+\theta'}{2}$ en traversant le serpentin du premier calorimètre? Je ne le pense pas, surtout quand la vitesse d'écoulement est très-grande, comme dans l'expérience I. Évidemment la vapeur sort du premier calori*mètre à* une température inférieure à $\frac{\theta+\theta'}{2}$; elle se ré-

chauffe dans le second calorimètre et celui-ci montre alors une perte de chaleur plus grande que celle qu'il aurait dû faire.

Je me proposais de faire une seconde série d'expériences à une température plus élevée, en portant l'eau des calorimètres à 20 degrés et en ralentissant l'évaporation. Mais, à la première expérience, le récipient ABC fit explosion, heureusement sans causer d'accident grave. La calotte inférieure B fut arrachée, et tout l'appareil fut lancé en l'air comme une fusée et vint se briser au plafond.

La discussion à laquelle je viens de me livrer démontre que, pour des liquides aussi volatils que l'acide carbonique, mes deux calorimètres conjugués ne remplissent pas exactement l'office spécial auquel chacun d'eux était destiné. Les hypothèses sur lesquelles j'ai basé mes calculs sont donc inadmissibles. Il faut renoncer à analyser séparément l'effet produit par chacun des calorimètres, et ne considérer que leur effet total, auquel on rapportera la somme des changements successifs que l'acide carbonique a subis dans l'appareil.

La perte de chaleur subie par l'ensemble des deux calorimètres, déduction faite des effets produits par les causes extérieures, est représentée par

$$M\Delta\theta + M'\Delta\tau.$$

A l'origine de l'expérience, le premier calorimètre contient :

1° Un poids P′ d'acide carbonique liquide, à la température $\theta$ et sous la pression $F_0$. Cet acide liquide se transforme en gaz qui se détend et s'échappe du second calorimètre avec la pression H égale à celle de l'atmosphère extérieure et à une température $\frac{\tau+\tau'}{2}$, qui est la température moyenne du deuxième calorimètre.

2° Un poids P — P′ de gaz acide carbonique, saturé à la

température $\theta$ et sous la force élastique $F_\theta$. Ce gaz s'échappe de l'appareil avec une force élastique H égale à celle de l'atmosphère et à la température initiale $\tau$ du deuxième calorimètre.

Comme nous n'avons à nous occuper que de l'acide liquide, il faut défalquer de la chaleur totale perdue par les calorimètres celle qui leur a été enlevée par $P - P'$ d'acide gazeux formant atmosphère au-dessus du liquide.

Or, cet acide passe de $\theta$ degrés à $\tau$; il abandonne donc une quantité de chaleur

$$s = (P - P')\, c\,(\theta - \tau).$$

De plus, il se détend de la pression initiale $F_\theta$ à la pression H de l'atmosphère extérieure; il absorbe donc une quantité de chaleur représentée par

$$q = \frac{10333}{1,2932 \times 1,529}\,\frac{P - P'}{263,5}\,(1 + \alpha\theta).$$

Ainsi l'on a, pour la chaleur abandonnée par les calorimètres à l'acide carbonique liquide,

$$Q = M\Delta\theta + M'\Delta\tau + s - q.$$

Cette quantité de chaleur est la seule que nous ayons à considérer dorénavant.

Dans les calculs précédents j'ai supposé que l'acide carbonique liquide se maintenait, pendant sa volatilisation, à la température moyenne $\frac{\theta + \theta'}{2}$ du premier calorimètre; par conséquent, sa vapeur saturée restait constamment à la température $\frac{\theta + \theta'}{2}$ et avec la force élastique $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$. Mais les résultats donnés par le second calorimètre prouvent qu'il n'en est pas ainsi, et que l'acide liquide, par le fait de sa vaporisation, descend beaucoup au-dessous de celle de l'eau *du calorimètre* qui l'environne; par suite, l'ébullition se

fait sous une pression moyenne $f$ à laquelle correspond la température T d'ébullition. J'ai montré (p. 24) comment on peut déduire $f$, et par suite T, des observations du second calorimètre.

Nous admettrons donc que la vaporisation totale de l'acide liquide se fait à la température T et sous la pression $f$.

La chaleur totale de vaporisation de l'acide carbonique sous la pression $f$ sera la quantité L de chaleur, qu'il faut donner à 1 gramme d'acide carbonique liquide à zéro pour le réduire en vapeur saturée à la température T et sous la pression $f$, cette vapeur ayant pris l'état de repos et occupant le volume qui lui convient. C'est vers la détermination de cette quantité L que nous allons diriger nos efforts.

Le gaz sort du second calorimètre avec la température $\frac{\tau+\tau'}{2}$; s'il sortait à la température T, où son ébullition a lieu, il aurait abandonné aux calorimètres une quantité de chaleur

$$s' = \mathrm{P}'c\left(\frac{\tau+\tau'}{2} - \mathrm{T}\right),$$

qui aurait diminué d'autant la perte de chaleur que ces calorimètres ont subie.

De plus, l'acide carbonique liquide est primitivement à la température $\theta$ du premier calorimètre. Supposons qu'on introduise le liquide à zéro; dans ce cas, les calorimètres supporteront une nouvelle perte de chaleur

$$s'' = \mathrm{P}'\mathrm{C}\theta,$$

C étant la chaleur spécifique encore inconnue de l'acide carbonique liquide.

Mais je pense que l'on peut admettre une valeur approchée de C. En effet, j'ai montré (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 333) que *la chaleur spécifique en poids d'un corps gazeux est toujours plus faible*

*que celle du même corps liquide, surtout lorsqu'on les considère à la même température.* Pour l'eau et pour le brôme, elle n'est que la moitié ; pour la plupart des autres substances que j'ai pu comparer sous ces deux états, elle est environ les deux tiers. Je pense donc ne pas m'éloigner beaucoup de la vérité en posant $C = 0{,}300$.

La quantité de chaleur $Q'$, prise par un poids $P'$ d'acide carbonique liquide à zéro pour se vaporiser à la température T sous la pression $f$, *sa vapeur se détendant jusqu'à la pression* H *de l'atmosphère extérieure, sans changer de température, et en conservant le mouvement qu'elle possède au sortir de l'appareil*, est exprimée par

$$Q' = Q - s' + s'',$$

et, pour 1 gramme d'acide liquide, on aura

$$\lambda' = \frac{Q'}{P'}.$$

Je réunis dans le tableau suivant les valeurs numériques de ces quantités, calculées sur les trois expériences :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| $M\Delta\theta + M'\Delta\tau$... | 11024,2 | 10493,1 | 9923,2 |
| $s$..... | +0,97 | +3,52 | +4,18 |
| $q$..... | −67,98 | −90,57 | −116,26 |
| Q ..... | 10957,2 | 10402,5 | 9811,1 |
| $f$..... | 26813$^{mm}$ | 33987$^{mm}$ | 30704$^{mm}$ |
| T..... | 0° | +8°,81 | +4°,93 |
| $s'$..... | −470,5 | −138,2 | −236,8 |
| $s''$ ..... | +873,1 | +933,9 | +837,1 |
| $Q'$..... | 10359,8 | 11198,2 | 10411,4 |
| $\lambda'$ ..... | 55,64 | 63,23 | 62,50 |

Pour avoir la chaleur totale, il faut retrancher de $Q'$ la quantité de chaleur $q'$ donnée par les calorimètres pour opérer la détente du gaz, depuis la pression $f$ jusqu'à la *pression H*, sans qu'il éprouve de variation de tempéra-

ture, et pour lui donner la quantité de mouvement qu'il possède à sa sortie de mon appareil.

Ici se présente une difficulté que je trouve quelque embarras à résoudre. Si l'acide liquide avait pu se transformer librement dans le premier calorimètre en vapeur saturée sous la pression $f$ en y prenant l'état de repos, puis sortir du calorimètre en se détendant sans changer de température, enfin s'échapper au dehors avec la vitesse acquise, alors on aurait

$$q' = \frac{10333}{1{,}2932 \times 1{,}529} \frac{P'}{\varepsilon} (1 + \alpha\theta),$$

$\varepsilon$ étant l'équivalent mécanique de la chaleur pour le gaz acide carbonique se détendant de $f$ à H. Nous avons d'ailleurs, d'après la formule de la page 18,

| | | |
|---|---|---|
| I..... | $f = 26813^{mm}$ | $\varepsilon = 280{,}6$ |
| II..... | $f = 33987$ | $\varepsilon = 265{,}9$ |
| III..... | $f = 30704$ | $\varepsilon = 271{,}2$ |

Si les conditions de mes expériences peuvent se rapporter à ce cas, je trouve

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| $q'$ ..... | 3668,0 | 3707 | 3408 |
| $Q'' = Q' - q'$... | 6691,8 | 7491 | 7003,4 |
| $L = \frac{Q''}{P'}$ ..... | 35,94 | 42,30 | 42,04 |

Ainsi on aura, pour la chaleur totale de vaporisation de l'acide carbonique,

| | Pression sous laquelle l'ébullition a lieu. | Température d'ébullition. | Chaleur totale de vaporisation. |
|---|---|---|---|
| I..... | $26813^{mm}$ | 0° | 35,94 |
| III..... | 30704 | + 4,93 | 42,04 |
| II..... | 33987 | + 8,81 | 42,30 |

Mais la chaleur totale ainsi calculée ne correspond pas exactement à celle que j'ai définie (page 16) pour les li-

quides que l'on fait bouillir dans une chaudière. En effet, dans ce dernier cas, les vapeurs saturées arrivent dans le calorimètre *tout leur mouvement* et s'y condensent en prenant l'état de repos. Quand le calorimètre est la chaudière, il faudrait, pour que les deux effets fussent semblables, que le liquide en repos se transformât en vapeur saturée, conservant son mouvement et sa pression, tandis que le calcul de correction que je viens de faire suppose que la vapeur saturée a pris préalablement l'état de repos, et qu'elle se détend *ensuite* à travers l'orifice capillaire. Le mode de correction supprime donc la quantité de chaleur équivalente au mouvement que la vapeur posséderait si elle s'échappait avec la pression $f$.

Ne convient-il pas, dans ce cas, de ne retrancher de Q′ que la quantité de chaleur $q''$ que le gaz prend dans le second calorimètre, lorsqu'il s'y détend sans changer de température jusqu'à la pression de l'atmosphère extérieure, en conservant la vitesse qu'il a prise après sa détente?

Pour ce dernier cas, on a

$$q'' = \mathrm{P}' c \gamma_1 \frac{f - \mathrm{H}}{1000}, \quad \mathrm{Q}''' = \mathrm{Q}' - q'',$$

d'où

$$\mathrm{L}' = \frac{\mathrm{Q}'''}{\mathrm{P}'}.$$

Pour nos trois expériences, nous avons les valeurs suivantes de $\gamma_1$ :

| | | |
|---|---|---|
| I..... | $f - \mathrm{H} = 26053^{mm}$ | $\gamma_1 = 1{,}9410^{\circ}$ |
| II..... | $f - \mathrm{H} = 33227$ | $\gamma_1 = 2{,}043$ |
| III..... | $f - \mathrm{H} = 29944$ | $\gamma_1 = 1{,}996$ |

Nous trouvons alors

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| $q''$..... | 1801,4 | 2299,7 | 1904,6 |
| $\mathrm{Q}''' = \mathrm{Q}' - q''$... | 8558,4 | 8898,5 | 8506,8 |
| $L' = \frac{\mathrm{Q}'''}{\mathrm{P}'}$ ..... | 45,93 | 50,25 | 51,06 |

Les valeurs de L′ sont beaucoup plus grandes que celles de L.

---

Les expériences que je viens de décrire longuement laissaient beaucoup d'incertitude dans mon esprit; l'appareil que j'avais employé ne réalisait pas, pour les substances très-volatiles comme l'acide carbonique, les conditions de certitude que je désirais, et je me décidai à en faire construire un autre qui devait, avant tout, fournir une vapeur saturée à une température aussi peu éloignée que possible de celle de l'eau du calorimètre.

Cet appareil est représenté *Pl. III*, *fig.* 8.

Il se compose d'un récipient en laiton très-solide AB, destiné à contenir le liquide qui doit être soumis à l'expérience. Ce récipient est maintenu, à poste fixe, dans une cuve GHIK, que l'on remplit avec un mélange réfrigérant pour introduire la substance volatile, puis ensuite d'eau à une température déterminée quand on veut faire l'expérience calorimétrique.

Le récipient AB est surmonté d'une tubulure AO, munie d'un robinet R, par laquelle on fait arriver le gaz de la substance volatile, soit en le comprimant directement par une pompe foulante, soit en mettant le récipient en communication, par le tube OS, avec un réservoir dans lequel on a condensé préalablement le liquide volatil.

Le même récipient est muni d'une tubulure inférieure BR′ avec un robinet R′, et qui porte une tubulure latérale R′QC se terminant par un fil capillaire d'argent CD, lequel traverse la cuve GHIK pour pénétrer dans le tube vertical EF du premier calorimètre. L'extrémité F de ce fil capillaire est ouverte. Un second tube vertical E′F′, de mêmes dimensions que le premier, communique avec celui-ci par la tubulure horizontale O; il communique avec un troisième tube E″F″ par deux tubulures horizon-

tales, l'une inférieure O″, de plus petite section, l'autre supérieure O′, de section plus grande.

Enfin, le troisième tube vertical E″F″ communique, par la tubulure à grande section O‴, avec un gros tube vertical *abcd*, de 40 millimètres de section intérieure, qui contient un grand nombre de disques horizontaux semblables à ceux de la *fig.* 7, dont le but est de forcer la vapeur à circuler longtemps en spirale, afin qu'elle arrive à l'orifice capillaire *m* de la tubulure *lm*, constamment en équilibre de température avec l'eau du premier calorimètre.

La tubulure *lm* s'engage dans le second calorimètre de détente QRST des *fig.* 2 et 3.

On commence par remplir le récipient ABC du liquide volatil. Pour cela, on remplit la cuve GHIK d'un mélange réfrigérant; on met le tube OS en communication avec le réservoir dans lequel on a précédemment condensé la substance liquide, ou avec la pompe qui la liquifiera par compression, directement, dans le récipient AB, en interposant au besoin les substances qui doivent priver le gaz de la vapeur d'eau entraînée. Lorsqu'on a introduit une quantité suffisante de matière dans le récipient AB, on ferme le robinet R, on fait écouler le mélange réfrigérant, et on le remplace par de l'eau à une température un peu supérieure à celle de l'eau qu'on placera dans les deux calorimètres LMNP et QRST de la *fig.* 2.

L'eau ayant été placée dans les calorimètres, on met en mouvement les agitateurs, qui remueront régulièrement l'eau dans les deux calorimètres et dans la cuve GHIK. On note la température des trois thermomètres, et on suit leur marche pendant les dix minutes initiales sous l'influence unique des causes extérieures. On ouvre alors brusquement le robinet inférieur R′. La grande pression que l'atmosphère du récipient AB exerce sur le liquide *force* celui-ci de couler vivement par le fil capillaire d'argent, dont la très-petite section empêche cet écoulement

d'être trop rapide. Le liquide est projeté avec force sur la plaque supérieure du premier tube vertical EF; la partie qui n'est pas réduite en vapeur coule liquide sur les parois intérieures du tube, et, si elle gagne l'extrémité inférieure du tube, elle se répand liquide dans le second tube E'F' par la tubulure horizontale O, qui est traversée en même temps par la partie gazeuse.

Ainsi, l'eau du calorimètre se trouve dans les conditions les plus favorables pour empêcher la température du liquide de s'abaisser beaucoup par la vaporisation; le gaz produit rencontre longtemps le liquide qui le maintient à l'état de saturation. Ces conditions, que je viens de formuler pour le premier et le second tube du premier calorimètre, se produiront également dans le troisième et le quatrième tube; le liquide, arrivé en excès, se répandra dans ces tubes par les tubulures inférieures; le gaz barbotera dans ce liquide par les tubulures O, O'' et O'''; il se réchauffera dans les tubes verticaux et en traversant la tubulure horizontale supérieure O'; enfin, dans le gros tube *abcd*, il doit suivre une spirale prolongée, et se mettre en équilibre de température avec l'eau du premier calorimètre, pour s'échapper par l'orifice capillaire *m*.

Au commencement de l'expérience, l'écoulement du liquide par le fil capillaire d'argent est très-rapide, parce que l'atmosphère gazeuse du récipient AB possède un très-grand excès de pression; mais il se ralentit bien vite quand la vapeur s'est développée dans les tubes verticaux. La quantité de liquide qui pénètre dans le calorimètre est seulement égale à celle qui sort à l'état gazeux, dans le même temps, par l'orifice capillaire *m*.

On a deux moyens pour régler la vitesse d'écoulement: modifier la section de l'orifice capillaire *m*, ou élever la température de l'eau de la cuve GHIK, plus ou moins, au-dessus de celle du calorimètre. On a bientôt reconnu, pour chaque substance, quel est celui des deux moyens que l'on

doit employer de préférence pour obtenir l'écoulement le plus convenable.

Lorsque le thermomètre du premier calorimètre a montré un abaissement suffisant de température, on ferme subitement le robinet R′ pour arrêter l'arrivée du liquide. On continue à observer, de minute en minute, les thermomètres, jusqu'à ce que leurs variations soient devenues très-faibles et régulières; enfin, on fait l'observation de leurs variations pendant les dix minutes finales, sous l'influence unique des causes extérieures.

Il faut maintenant connaître le poids du liquide que l'on a fait passer dans le calorimètre.

Or, de deux choses l'une : le gaz qui s'écoule est très-peu soluble dans l'eau, et alors on peut mesurer son volume par le compteur à gaz;

Ou bien c'est un gaz acide ou alcalin, qui peut être absorbé par une substance convenablement choisie, et alors j'emploie les absorbeurs très-puissants que j'ai décrits (*Mémoires de l'Académie,* t. XXXI, p. 151).

J'ai fait, avec cet appareil (1), quatre expériences sur l'acide carbonique liquide. Elles étaient très-régulières; j'étais parvenu à régler parfaitement l'écoulement. Le débit, indiqué chaque minute par le compteur, prouvait que la force élastique diminuait très-lentement et en rapport avec l'abaissement progressif de la température du calorimètre. Malheureusement, les résultats sont perdus.

L'appareil de la *fig.* 8 m'a servi pour les expériences sur l'acide carbonique, sur l'acide sulfureux et sur une partie de celles que j'ai faites sur l'acide sulfhydrique. Mais, sous l'action corrosive de ces derniers gaz, des fuites se déclarèrent aux soudures des tubes du premier calori-

(1) La *fig.* 8 montre les quatre tubes EF, etc., du calorimètre, placés dans un même plan vertical, parce que cela rend l'explication plus facile, mais *ils sont réellement* placés aux quatre angles d'un carré, pour conserver au *vase LMNP* sa forme cylindrique.

mètre; et, après plusieurs tentatives pour les réparer, je fus forcé de renoncer à l'emploi de l'appareil.

J'en fis construire un autre, d'un maniement plus facile, et pour lequel je cherchai à éviter les inconvénients que j'avais reconnus au premier. La *fig.* 9 représente ce nouvel appareil muni de son calorimètre à détente.

Il se compose d'un récipient ABC, destiné à contenir la substance liquéfiée par compression, et de deux calorimètres GHIK, QPST. Dans le premier calorimètre le liquide se volatilise sous haute pression; dans le second, le gaz opère sa détente.

Pour charger le récipient de la substance liquide, on le détache de l'appareil calorimétrique en défaisant la bride D, et l'on adapte cette même bride sur une tubulure disposée sur le réservoir qui contient la substance liquéfiée, ou plus ordinairement sur un réservoir dans lequel on amène le gaz sous forte pression, notamment sur le récipient D de l'appareil (*fig.* 11 et 12) que je décrirai plus loin. Pour les substances très-volatiles, on place le récipient ABC dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé. On termine la tubulure R par un tube de verre qui plonge dans du mercure contenu dans une éprouvette et recouvert d'une couche d'eau. On laisse le robinet R ouvert au commencement pour laisser l'air s'échapper; puis on le ferme graduellement, en laissant passer quelques rares bulles de gaz pour juger de la marche de l'opération. Le gaz comprimé passe par le fil capillaire d'argent *qpo*, se rend dans le récipient ABC, où il se liquéfie d'autant plus facilement qu'il traverse en filet mince la couche liquide qui couvre déjà le fond.

On continue ainsi jusqu'à ce que l'on juge que la quantité de liquide recueillie est suffisante. On ferme alors les robinets R, R′, on défait le joint D et l'on sépare le récipient, qu'on place dans un baquet d'eau à la température ambiante. Après l'avoir lavé et séché, on le pèse et on con-

naît ainsi le poids de la substance qu'il contient. En laissant le récipient séjourner quelque temps sur la balance, on constate qu'il ne subit pas de perte.

Le premier calorimètre GHIK se compose :

1° D'un gros tube *abcd*, surmonté d'une tubulure *uv* sur laquelle on ajuste la bride D du récipient, le tube capillaire d'argent *qr* traversant la tubulure jusqu'en *r*. Une petite cloche mince en argent X est fixée en deux points sur le tube *abcd*, de manière à laisser sur tout son pourtour un intervalle d'un demi-millimètre.

2° D'un second tube *efgh*, ayant un diamètre double de celui du premier et communiquant avec celui-ci par un tube courbé O. Un cylindre métallique mince $\alpha\beta\gamma\delta$, ouvert en bas, sur lequel on a fixé extérieurement une série de disques échancrés, semblables à celui de la *fig.* 4, est soudé hermétiquement à la base supérieure du tube *efgh*; son orifice inférieur ne touche pas le fond *eh* de ce tube. Enfin, ce second tube porte une tubulure $\gamma m$, percée d'une ouverture capillaire en *m*, et qui s'engage dans le calorimètre de détente PQTS.

Le calorimètre de détente ne contient qu'un tube *kinl*, dans lequel se trouve un tube central $\eta\lambda\mu\nu$, soudé hermétiquement à sa base *in* et portant extérieurement un grand nombre de disques échancrés qui forcent le gaz de circuler suivant une très-longue spirale avant de s'échapper dans l'atmosphère par la tubulure *ns*. La petite tubulure *t* peut recevoir l'une des soudures d'un élément thermo-électrique, dont l'autre soudure plonge dans l'eau du calorimètre, ce qui permet de constater la température du gaz sortant.

Pour faire l'expérience, on dispose le récipient ABC dans un vase contenant de l'eau à peu près à la température initiale du premier calorimètre. Les agitateurs étant en marche depuis quelque temps, on observe les variations que les thermomètres subissent pendant dix minutes sous l'influence unique des causes extérieures, puis on ouvre

subitement le robinet R′. La forte pression qui existe dans le récipient pousse vivement le liquide par le tube capillaire d'argent; il se répand en nappe sur la cloche X, puis suivant les parois intérieures du tube *abcd*. La force élastique de la vapeur produite monte rapidement dans l'appareil calorimétrique et ralentit bientôt l'arrivée du liquide, dont la vitesse est réglée en définitive par la section de l'orifice capillaire *m*. Quand le liquide arrive en excès, par rapport à la vaporisation, la partie restée liquide gagne le fond du premier tube *abcd*, et elle est lancée par la tubulure O dans le second tube *efgh*; mais la vapeur formée barbotte alors continuellement dans le liquide en excès, ce qui favorise la saturation pour une température peu différente de celle de l'eau du calorimètre. On a d'ailleurs une valeur très-approchée de la pression sous laquelle l'ébullition a lieu, par l'observation d'un manomètre à air comprimé, qui communique, par un tube capillaire d'argent, avec la petite tubulure *g* du tube *efgh*.

Lorsqu'on a obtenu un abaissement de température suffisant sur le thermomètre du premier calorimètre, on ferme le robinet R′; on suit la marche des thermomètres encore pendant dix minutes pour obtenir l'équilibre de température dans les diverses parties d'un même calorimètre; enfin on note les variations des thermomètres pendant les dix minutes finales sous l'influence unique des causes extérieures.

On pèse de nouveau le récipient ABC, et l'on obtient le poids du liquide qui en est sorti pour l'expérience.

L'appareil que je viens de décrire est d'une manœuvre plus facile que le précédent. Dans tous deux on ne retrouve plus les ébullitions saccadées, avec violents soubresauts, qui sont si fréquents pour les liquides très-volatils, et surtout pour l'ammoniaque. Malheureusement les procès-verbaux de toutes ces expériences sont perdus.

*Ammoniaque liquide.*

Pour déterminer la quantité de chaleur absorbée par la vaporisation de l'ammoniaque liquide, je n'ai pas pu employer l'appareil décrit page 7, lequel s'était brisé dans une de mes expériences sur l'acide carbonique. J'en ai employé un autre construit sur les mêmes principes, mais pour lequel j'ai cherché à éviter les inconvénients que j'avais reconnus au premier. Cet appareil est représenté *Pl. III, fig. 7*. J'ai supprimé le serpentin de l'ancien, qui gênait pour sécher parfaitement l'appareil, quand on voulait le suspendre à la balance.

Le premier calorimètre se compose du tube de laiton ABC, ayant les mêmes dimensions que celui de la *fig.* 2, et de deux tubes DEF, JL, soudés suivant une de leurs arêtes. Ces deux tubes ont le même diamètre que le second tube DEF de l'appareil (*fig.* 1); chacun est garni à l'intérieur d'un tube ouvert par en bas, et sur lequel sont soudés des petits disques échancrés, semblables à celui de la *fig.* 4. De cette façon, la vapeur fournie par le liquide condensé dans le récipient ABC circule deux fois, suivant une spirale, pour se mettre en équilibre de température avec l'eau du calorimètre. En outre, le tube JL porte un fil capillaire d'argent J*z* qui communique avec un manomètre à air comprimé, à l'aide duquel on peut savoir, à chaque instant, la pression du gaz en avant de l'orifice capillaire *m*.

Quand on veut charger le récipient ABC du liquide volatil, on défait la vis *y*, on retire le système du calorimètre et on le place dans de l'eau froide ou dans un mélange réfrigérant liquide. On fait communiquer le récipient ABC par le tube métallique *dx* avec l'atmosphère gazeuse d'un réservoir contenant le liquide. On pousse la vis R′*i* jusqu'à refus, et on isole ainsi complétément le récipient ABC *des autres* parties de l'appareil. On ouvre le robinet R et

on fait arriver le gaz sous forte pression. Quand on suppose que le récipient ABC est à peu près rempli de liquide, on ferme le robinet R, et on soulève quelques instants la vis R′ pour laisser échapper un peu de gaz, afin d'être sûr qu'il reste une petite atmosphère gazeuse au-dessus du liquide dans le réservoir ABC. On la referme ensuite.

L'appareil est alors replacé dans un bain d'eau à la température ambiante. On l'essuie, on le sèche complétement, et on en prend la tare sur la balance.

L'appareil est maintenant replacé dans la cuve GHIK, et l'on ajuste la tubulure *lm*, avec son orifice capillaire *m*, au second calorimètre à détente QRST, *fig.* 2.

L'expérience se fait ensuite exactement comme je l'ai décrit; mais la disposition actuelle permet jusqu'à un certain point de régler sa marche.

Ainsi, on connaît à chaque instant, sur le petit manomètre communiquant par le tube J*z*, la force élastique F du gaz avant sa sortie par l'orifice capillaire *m*; de plus, en manœuvrant convenablement la vis R′, on peut maintenir cette force élastique presque constante pendant toute l'expérience. On se trouve donc dans des conditions favorables pour déterminer la quantité de chaleur prise au second calorimètre par la détente du gaz, depuis la force élastique F jusqu'à celle de l'atmosphère extérieure, absolument comme dans les expériences de la première partie de ce Mémoire.

La manœuvre de la vis R′ peut servir aussi pour diminuer à volonté l'excès de force élastique F — H qui se détruit dans la détente.

Enfin, si l'on cherche à obtenir principalement la chaleur absorbée par le liquide quand il prend l'état gazeux et se détend jusqu'à la pression de l'atmosphère, on ouvre très-peu la vis R′, afin que la vaporisation se fasse lentement. Dans ce cas, le liquide descend très-peu au-dessous de la température de l'eau qui l'environne, et on peut re-

garder le résultat comme se rapprochant beaucoup de celui qu'on obtiendrait pour de la vapeur saturée dans le récipient ABC à la température $\theta$ du calorimètre.

Pour liquéfier l'ammoniaque dans le récipient ABC de cet appareil, j'aurais pu employer la méthode que j'ai suivie dans mes expériences précédentes (*Mémoires de l'Académie*, t. XXXI, p. 596); mais l'appareil que j'employais alors était démonté depuis longtemps, et j'eus recours à un appareil Carré, après lui avoir fait subir toutefois une modification importante qui permet d'obtenir l'ammoniaque liquide, pure et sans eau, tandis que l'appareil ordinaire ne donne réellement qu'une dissolution d'eau dans de l'ammonique liquide.

La chaudière A (*fig.* 10), surmontée de son allonge B, munie du tube *ef* contenant un thermomètre, et disposée sur son fourneau F, est la partie conservée de l'appareil Carré. Le gaz ammoniac humide qui s'en dégage se rend, par le tube *ghi*, dans un récipient C contenant des fragments de soude caustique et maintenu à une température de 20 à 25 degrés, où il abandonne la plus grande partie de son eau. Le gaz se rend ensuite, par le tube *klm*, au fond d'un second récipient D rempli d'un mélange de morceaux de chaux vive et de fragments de potasse caustique, où il se dessèche complétement. Ce récipient porte une petite tubulure *c* que l'on fait communiquer avec un manomètre à air comprimé, qui fait connaître la pression existant à chaque instant dans le récipient D.

Enfin, le gaz s'échappe par la tubulure *ba*, traverse le tube *xd* de l'appareil (*fig.* 7), et se liquéfie dans le récipient ABC, que l'on maintient enveloppé de glace fondante pour faciliter la liquéfaction.

Pour chaque expérience je versais dans la chaudière A environ $1\frac{1}{2}$ litre d'une dissolution aqueuse concentrée d'ammoniaque séjournant depuis longtemps sur de la chaux vive, et je disposais complétement l'appareil ainsi que je

l'ai dit. J'ouvrais le robinet R et la vis R′ de l'appareil (*fig.* 7); enfin, j'ajustais à la tubulure *lm* un tube de verre recourbé, plongé dans du mercure contenu dans une éprouvette à pied et surmonté d'une couche d'eau.

La dissolution d'ammoniaque était chauffée progressivement dans la chaudière A de l'appareil Carré; le gaz ammoniac chassait l'air atmosphérique qui s'échappait en traversant le mercure de l'éprouvette, puis l'eau qui le recouvrait. Lorsque l'appareil était complétement purgé d'air, on poussait la vis R′ de manière à ne laisser échapper qu'une très-petite quantité de gaz. La pression s'élevait alors dans l'appareil, et lorsqu'elle marquait un certain degré sur le petit manomètre adapté à la tubulure *cd*, on maintenait cette pression stationnaire, en réglant convenablement le feu. On appréciait ainsi assez exactement la quantité d'ammoniaque liquéfiée dans l'appareil par le temps pendant lequel on avait maintenu la pression.

On fermait alors complétement le robinet R ainsi que la vis R′, et l'on enlevait le feu sous la chaudière.

L'appareil destiné à l'expérience était retiré de la glace fondante, plongé dans de l'eau à la température ambiante, enfin séché complétement.

On prenait sur la balance la tare de l'appareil ainsi chargé. A la fin de l'expérience, lorsque l'ammoniaque s'en était dégagée de manière à ne remplir sa capacité que de gaz sous la pression de l'atmosphère et à la température ambiante, on replaçait l'appareil sur la balance, et l'on notait la perte de poids P qu'il avait subie.

L'appareil, ainsi chargé d'ammoniaque liquide, était disposé dans la cuve calorimétrique GHIK; on engageait la tubulure *lm*, terminée par un orifice capillaire, dans un second calorimètre de détente où le gaz ammoniac, sortant du premier calorimètre avec une pression plus ou moins élevée, se détendait et s'échappait avec une pression sensiblement égale à celle de l'atmosphère extérieure.

La chaleur absorbée par cette détente du gaz ammoniac devant être très-faible, je n'ai pas employé, pour la mesurer, le grand calorimètre à détente qui m'a servi pour mes expériences sur l'acide carbonique; j'ai choisi un calorimètre plus petit, à boîtes superposées, semblable à celui qui m'a servi pour mes premières expériences sur la chaleur spécifique des gaz.

L'appareil étant disposé, je vais indiquer rapidement la manière d'opérer. Ces calorimètres ayant reçu leur quantité normale d'eau, on attend un quart d'heure environ pour être sûr que l'ammoniaque liquide du récipient ABC s'est bien mis en équilibre de température avec l'eau du calorimètre, puis on fait marcher les agitateurs d'une manière parfaitement régulière. On note, pendant dix minutes, les variations de température que les thermomètres des calorimètres subissent sous l'influence unique des causes extérieures, puis on tourne la vis R′ pour laisser écouler le gaz. On règle la vitesse d'écoulement en tournant convenablement la vis R′, et l'on cherche à rendre cette vitesse sensiblement constante en manœuvrant la vis de façon à maintenir stationnaire le manomètre adapté à la tubulure J*z*.

Il est cependant difficile de satisfaire rigoureusement à cette dernière condition, parce que l'ébullition de l'ammoniaque, comme celle de la plupart des liquides très-volatils, est extrêmement irrégulière; elle se fait par soubresauts continuels, et la pression varie à chaque instant, tantôt en montant, tantôt en descendant. J'ai dû renoncer à noter exactement la pression sous laquelle l'écoulement du gaz se fait au sortir du premier calorimètre (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 611).

Pendant la durée de l'écoulement de l'ammoniaque on note, de minute en minute, les indications des thermomètres; d'après leur abaissement plus ou moins rapide, on *juge assez bien* de la vitesse de l'écoulement. Lorsque le

gaz s'est complétement échappé et que la variation des thermomètres n'est plus produite que par les causes extérieures, on note encore ces variations pendant dix minutes. Ces observations, pendant les dix minutes finales, jointes à celles qui ont été faites pendant les dix minutes initiales, donnent les éléments nécessaires pour tracer les deux lignes droites qui représentent les changements de température que le thermomètre de chacun des calorimètres subit, pendant une minute, pour les différentes températures par lesquelles il passe dans chaque expérience. Par des expériences spéciales, je me suis assuré que ce mode de correction est parfaitement exact dans les conditions où mes expériences ont été faites.

J'inscris ici quelques données numériques nécessaires au calcul des expériences.

*Premier calorimètre* (*calorimètre à vaporisation*).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Poids de l'appareil total en laiton..... | 3287gr,32, | valeur en eau.. | 308gr,68 |
| Poids de l'eau de la jauge à 15°,7..... | | | 2663,20 |
| | | M = | 2971,88 |

*Deuxième calorimètre* (*calorimètre à détente*).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Poids du calorimètre total en laiton..... | 256gr,10, | valeur en eau... | 24gr,05 |
| Poids de l'eau de la jauge à 15°,3..... | | | 623,99 |
| | | M' = | 648,04 |

L'eau qui remplit exactement le récipient ABC du calorimètre à vaporisation pèse 246gr,3. Le poids de l'air qui remplirait ce récipient, à la température $t$ et sous la pression H, serait donc

$$0^{gr},2463 \times 1,2932 \frac{1}{1+\alpha t}\frac{H}{760} = 0^{gr},31852 \frac{1}{1+\alpha t}\frac{H}{760}.$$

Le poids du gaz ammoniac qui occuperait cette même capacité, en négligeant la déviation de la loi de Mariotte, et en admettant pour ce gaz sa densité théorique 0,5894, serait

$$0^{gr},31852 \times 0,5894 \frac{1}{1+\alpha' t} \frac{H}{760} = 0^{gr},18774 \frac{1}{1+\alpha' t} \frac{H}{760}.$$

Enfin, j'ai trouvé, pour la chaleur spécifique du gaz ammoniac en poids, $c = 0,5084$ (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 161), et l'on admet que la densité de l'ammoniaque liquide est d'environ 0,76.

Nous conserverons les mêmes notations que pour l'acide carbonique, et nous allons chercher à analyser les effets qui se passent successivement dans les deux calorimètres.

Nous admettrons que la vapeur sort du premier calorimètre à l'état saturé pour la température moyenne $\frac{\theta+\theta'}{2}$ de ce calorimètre, par suite avec la force élastique $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$ qui lui correspond; qu'elle se détend ensuite dans le second calorimètre jusqu'à la pression H de l'atmosphère extérieure pour s'échapper à la température moyenne $\frac{\tau+\tau'}{2}$ de ce calorimètre.

*Premier calorimètre.*

Au commencement de l'expérience, le premier calorimètre renferme un poids P′ d'ammoniaque liquide à la température $\theta$ et sous une pression $F_\theta$, de plus, un poids $P - P'$ d'ammoniaque gazeuse à cette même température et sous la même pression. Nous supposerons que ce gaz s'échappe dès le commencement : dans ce cas, le *premier* calorimètre abandonne une quantité de chaleur $q$

qui produit la force motrice nécessaire pour le chasser hors du réservoir ABC, et l'on a

$$q = \frac{10333}{1,2932 \times 0,5894} \frac{P - P'}{\varepsilon} (1 + \alpha\theta),$$

dans laquelle $\varepsilon$ représente l'équivalent mécanique de la chaleur qui s'applique au gaz ammoniac dans les conditions où la détente se fait. Les expériences que j'inscris plus loin montrent que l'on peut admettre dans ce cas

$$\varepsilon = 317,4.$$

La quantité de chaleur Q, abandonnée par le calorimètre à l'ammoniaque liquide dont nous avons uniquement à nous occuper, est

$$Q = M\Delta\theta - q.$$

*Q représente donc la quantité de chaleur qu'un poids* P *d'ammoniaque liquide, à la température* $\theta$, *absorbe pour descendre de la température* $\theta$ *à la température* $\frac{\theta + \theta'}{2}$, *puis, pour se transformer en vapeur saturée conservant la même température* $\frac{\theta + \theta'}{2}$, *une force élastique* $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$, *et faisant le travail nécessaire pour occuper le volume qui lui appartient dans ces conditions.*

1 gramme d'ammoniaque liquide absorberait dans ces conditions une quantité de chaleur $\lambda$, et l'on a

$$\lambda = \frac{Q}{P'}.$$

Si l'on avait pu placer dans le calorimètre l'ammoniaque liquide à la température $\frac{\theta + \theta'}{2}$ sous laquelle nous admettons qu'elle s'est vaporisée, le calorimètre n'aurait pas ga-

gné la chaleur que l'ammoniaque liquide lui a abandonnée en descendant de $\theta$ à $\frac{\theta+\theta'}{2}$, savoir :

$$P'C\left(\theta-\frac{\theta+\theta'}{2}\right)=P'C\frac{\theta-\theta'}{2},$$

C étant la chaleur spécifique de l'ammoniaque liquide. Le calorimètre aurait alors perdu une quantité de chaleur Q' représentée par

$$Q'=M\Delta\theta-q+P'C\frac{\theta-\theta'}{2},$$

et la *chaleur latente de vaporisation* de l'ammoniaque liquide sous la pression $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$ serait

$$\frac{Q'}{P'}=\frac{M\Delta\theta-q+P'C\frac{\theta+\theta'}{2}}{P'}.$$

Enfin, la *chaleur totale sous la pression* $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$, telle que nous l'avons définie page 389, serait

$$L=\frac{M\Delta\theta-q+P'C\theta}{P'}.$$

Mais nous ne connaissons pas la chaleur spécifique C de l'ammoniaque liquide qui n'a pas été déterminée jusqu'ici, de sorte que nous ne pouvons pas encore calculer ces deux valeurs.

*Deuxième calorimètre.*

Nous avons admis que la totalité P d'ammoniaque gazeuse arrive dans ce calorimètre à la température moyenne $\frac{\theta+\theta'}{2}$ du premier calorimètre, et, de plus, avec une force élastique $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$; elle s'y détend jusqu'à la pression H, et ab-

sorbe ainsi une quantité de chaleur représentée par $q'$, et l'on a (p. 397)

$$q' = \mathrm{P}cy = \mathrm{P} \times 0{,}5084 \times y,$$

$y$ étant l'excès de température que le gaz devrait présenter par rapport à la température moyenne du calorimètre pour que, traversant le calorimètre sous pression constante, il lui donnât une quantité de chaleur égale à celle qui est abandonnée par le fait de la détente et de la circulation du gaz. Cette quantité $y$ est encore inconnue pour l'ammoniaque.

De plus, nous admettons que ce gaz arrive dans le second calorimètre avec la température constante $\frac{\theta + \theta'}{2}$, et qu'il en sort avec une température non moins constante $\frac{\tau + \tau'}{2}$. Il abandonne donc par ce fait au second calorimètre une quantité de chaleur représentée par

$$s = \mathrm{P} \times 0{,}5084 \left( \frac{\theta + \theta'}{2} - \frac{\tau + \tau'}{2} \right).$$

Cette quantité est négative dans toutes mes expériences, parce que $\frac{\tau + \tau'}{2}$ est toujours plus grand que $\frac{\theta + \theta'}{2}$.

Le tableau suivant renferme les données numériques obtenues dans les expériences, ainsi que les valeurs que j'en ai déduites pour les quantités $Q, \lambda, \ldots$, définies comme je viens de le dire.

| | I. | II. | III. | IV. | V |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | PRI |
| P..... | 31gr,68 | 18,85 | 18,50 | 34,30 | 46 |
| P'..... | 30gr,62 | 17,59 | 17,24 | 33,149 | 44 |
| P — P'..... | 1gr,06 | 1,260 | 1,263 | 1,151 | 1 |
| $p$..... | 4gr,37 | 3,52 | 3,45 | 2,22 | 3 |
| $\theta$..... | 12°,310 | 16,37 | 16,85 | 14,53 | 16 |
| $\theta'$..... | 9°,492 | 14,684 | 15,16 | 11,35 | 9 |
| $\frac{\theta+\theta'}{2}$..... | 10°,90 | 15,529 | 16,00 | 12,94 | 11 |
| $F_\theta$..... | 4966mm,4 | 5687,6 | 5780,2 | 5340,0 | 52 |
| $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$..... | 4726mm,9 | 5525,7 | 5616,3 | 5055,0 | 48 |
| $\Delta\theta$..... | —3°,0292 | —1,7445 | —1,7443 | —3,2478 | —1 |
| $M\Delta\theta$..... | —9002,35 | —5184,6 | —5183,8 | —9649,9 | —13 |
| On déduit de là : | | | | | |
| $q$..... | 47,10 | 56,91 | 57,13 | 51,51 | |
| Q..... | —8955,25 | —5127,7 | —5126,7 | —9598,4 | —13 |
| $\lambda = \frac{Q}{P'}$..... | 292,46 | 291,5 | 297,38 | 289,55 | 1 |
| | | | | | DEU |
| $\tau$..... | 15°,86 | 17,72 | 17,85 | 14,49 | 1 |
| $\tau'$..... | 15°,78 | 17,66 | 17,85 | 14,54 | 1 |
| $\frac{\tau+\tau'}{2}$..... | 15°,82 | 17,69 | 17,85 | 14,515 | 1 |
| $\Delta\tau$..... | —0°,08687 | —0,02723 | —0,01310 | —0,01585 | —0, |
| $M'\tau$..... | —56,29 | —24,13 | —8,49 | —10,28 | —5 |
| ..... | +79,24 | —20,70 | —17,40 | —27,46 | —2 |
| ..... | +22,95 | —3,33 | +8,91 | +17,18 | —3 |
| ..... | 9090,78 | 5172,1 | 5153,0 | 9636,14 | 1310 |
| ..... | 296,89 | 294,04 | 298,88 | 290,69 | 29 |

| | VII. | VIII. | IX. | . | XI. | XII. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MÈTRE. | | | | | | |
| | 83,70 | 134,30 | 117,30 | 79,80 | 97,55 | 52,40 |
| 7 | 82,759 | 133,530 | 116,488 | 78,049 | 96,601 | 51,480 |
| 3 | 0,941 | 0,770 | 0,812 | 0,951 | 0,949 | 0,920 |
| | 2,96 | 3,82 | 6,46 | 3,72 | 7,43 | 3,96 |
| | 15,07 | 16,36 | 15,10 | 14,81 | 17,34 | 10,23 |
| | 7,00 | 3,94 | 3,93 | 7,17 | 7,87 | 5,37 |
| 5 | 11,04 | 10,15 | 9,52 | 10,99 | 12,60 | 7,80 |
| 0 | 5424,0 | 5666,0 | 5440,0 | 5388,0 | 5850,0 | 4610,0 |
| 0 | 4742,0 | 4592,0 | 4492,0 | 4743,0 | 4994,0 | 4230,0 |
| 20 | —8,1263 | —12,9700 | —11,524 | —7,7539 | —9,4917 | —5,1100 |
| ,0 | —24151,0 | —38545,0 | —34248,0 | —23044,0 | —28208,4 | —15186,3 |
| 99 | 42,14 | 34,12 | 35,90 | 42,27 | 42,42 | 40,43 |
| 0 | —24108,9 | —38510,9 | —34212,1 | —23001,7 | —28166,0 | —15145,9 |
| 18 | 291,32 | 288,41 | 293,69 | 294,71 | 291,57 | 294,21 |
| MÈTRE. | | | | | | |
| | 14,10 | 16,10 | 14,40 | 12,47 | 17,58 | 13,23 |
| | 13,14 | 14,13 | 13,36 | 11,87 | 16,36 | 12,80 |
| | 13,62 | 15,11 | 13,88 | 12,17 | 16,97 | 13,01 |
| 15 | —0,61374 | —1,3395 | —0,7233 | —0,5688 | —0,6311 | —0,2599 |
| 84 | —397,73 | —868,07 | —468,72 | —368,60 | —408,94 | —168,44 |
| 05 | —109,79 | —338,66 | —260,00 | —47,87 | —216,73 | —138,80 |
| 79 | —287,94 | —529,41 | —208,72 | —320,73 | —192,21 | —329,64 |
| 8 | 24616,4 | 39717,7 | 34940,8 | 23418,2 | 28791,6 | 15453,14 |
| 27 | 297,44 | 297,45 | 299,95 | 300,03 | 298,04 | 300,17 |

J'ai donné ce tableau, calculé anciennement, tel que je l'ai trouvé dans mes décombres; mais il est préférable de ne pas chercher à analyser l'effet produit séparément par chacun des calorimètres.

La perte de chaleur subie par l'ensemble des deux calorimètres, déduction faite des effets produits par les causes extérieures, est représentée par

$$M\Delta\theta + M'\Delta\tau.$$

Il faut retrancher de cette quantité totale celle qui a été enlevée aux calorimètres par $P - P'$ de gaz ammoniac formant atmosphère saturée au-dessus du liquide.

Ce gaz passe de $\theta^\circ$ à $\tau^\circ$; il abandonne donc une quantité de chaleur

$$s = (P - P')\,c(\theta - \tau).$$

De plus, il se détend de la pression initiale $F_\theta$ à la pression H de l'atmosphère extérieure; il absorbe donc une quantité de chaleur représentée par

$$q = \frac{10333}{1,2932 \times 0,5894}\,\frac{P - P'}{\varepsilon}\,(1 + \alpha\theta).$$

On a d'ailleurs pour l'ammoniaque

$$\varepsilon = 317,4.$$

La quantité de chaleur abandonnée aux calorimètres par l'ammoniaque liquide est donc

$$Q = M\Delta\theta + M'\Delta\tau + s - q.$$

Supposons toujours que l'ammoniaque liquide se maintienne constamment en équilibre de température avec l'eau du calorimètre qui l'environne; de plus, que la volatilisation totale se fasse à la température moyenne $\frac{\theta + \theta'}{2}$ du premier

calorimètre, par suite avec la force élastique constante $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$.

Le gaz sort du second calorimètre avec la température moyenne $\frac{\tau+\tau'}{2}$. S'il sortait à la température $\frac{\theta+\theta'}{2}$, qui est celle de l'ébullition, il abandonnerait aux calorimètres une quantité de chaleur

$$s' = P' c \left( \frac{\tau+\tau'}{2} - \frac{\theta+\theta'}{2} \right),$$

qui aurait diminué d'autant la perte de chaleur que ces calorimètres ont subie.

Enfin, si l'ammoniaque liquide avait été primitivement introduite dans le premier calorimètre avec la température $\frac{\theta+\theta'}{2}$ à laquelle il se volatilise, elle lui aurait enlevé une quantité de chaleur

$$s'' = P' C \left( \theta - \frac{\theta+\theta'}{2} \right).$$

Nous aurions alors

$$Q' = Q - s' + s''.$$

Q' représente donc *la quantité de chaleur qu'un poids* P' *d'ammoniaque liquide à la température* $\frac{\theta+\theta'}{2}$ *absorbe quand il se transforme en vapeur saturée sous la même température* $\frac{\theta+\theta'}{2}$ *et avec la force élastique* $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$, *enfin lorsqu'il s'échappe de l'appareil avec la vitesse acquise, avec la même température* $\frac{\theta+\theta'}{2}$ *et une force élastique* H *égale à celle de l'atmosphère extérieure.*

J'appelle $\lambda'$ la même quantité prise par 1 gramme d'ammoniaque liquide dans les mêmes conditions.

Supposons maintenant que l'ammoniaque liquide ait été introduite dans l'appareil à la température de 0°; dans ce

cas, pour arriver à $\frac{\theta+\theta'}{2}$, température de son ébullition, elle prendra aux calorimètres une quantité de chaleur

$$s''' = P' C \frac{\theta+\theta'}{2},$$

et la perte totale de chaleur des calorimètres sera alors

$$Q'' = Q' + s''',$$
$$\lambda'' = \frac{Q''}{P'}.$$

$\lambda''$ représente *la quantité de chaleur que* 1 *gramme d'ammoniaque liquide à* 0° *prend pour se réduire à l'état de vapeur saturée à la température* $\frac{\theta+\theta'}{2}$ *et sous la force élastique* $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$, *de plus pour se détendre jusqu'à la pression* H *de l'atmosphère extérieure, en conservant la température* $\frac{\theta+\theta'}{2}$ *et la vitesse avec laquelle elle s'échappe de l'appareil.*

Enfin, si l'on considère la vapeur saturée à l'état de repos, et que, *partant de l'état de repos,* elle se détende dans le second calorimètre jusqu'à la pression de l'atmosphère, sans changer de température et en prenant la vitesse avec laquelle elle sort de mon appareil, alors 1 gramme de cette vapeur absorbera aux calorimètres une quantité de chaleur représentée par

$$q' = \frac{10333}{1,2932 \times 0,5894 \times 317,4}\left(1 + \alpha \frac{\theta+\theta'}{2}\right),$$

et l'on aura

$$L = \lambda'' - q'.$$

La valeur de L ne représente pas réellement notre *chaleur totale,* par la raison que j'ai dite, page 404.

Le tableau suivant renferme les valeurs numériques, pour *chaque expérience,* des quantités que je viens de définir :

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. | IX. | X. | XI. | XII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $M\Delta\theta + M'\Delta\tau$.. | −9058,6 | 5208,7 | 5192,2 | 9660,1 | 13131,8 | 34568,8 | 24548,7 | 39413,1 | 34716,7 | 23412,6 | 28617,3 | 15354,7 |
| $s$..... | −1,9 | −0,9 | −0,6 | −1,8 | 0 | +0,2 | +0,4 | 0 | +0,3 | +1,1 | −0,1 | −1,4 |
| $q$.. ..... | −47,3 | −57,1 | −57,2 | −51,8 | −47,5 | −37,7 | −42,4 | −34,9 | −36,6 | −42,8 | −43,1 | −40,8 |
| Q..... .... | 9009,4 | 5150,7 | 5134,4 | 9606,5 | 13084,3 | 34531,3 | 24506,7 | 39378,2 | 34680,4 | 23370,9 | 28574,1 | 15312,5 |
| $s'$..... | −76,6 | −19,3 | −16,2 | −26,5 | −22,9 | −268,2 | −108,6 | −336,7 | −258,2 | −46,8 | −214,6 | −136,4 |
| $s''$... .... ... | +34,5 | +11,8 | +11,7 | +42,2 | +78,0 | +535,0 | −266,8 | +603,4 | +520,0 | +238,5 | +366,3 | +100,1 |
| Q'..... | 8967,3 | 5143,2 | 5129,9 | 9622,2 | 13139,4 | 34798,1 | 24664,9 | 39704,9 | 34942,2 | 23562,6 | 28725,8 | 15276,2 |
| $\lambda'$..... | 292,8 | 292,4 | 297,5 | 290,3 | 292,4 | 293,2 | 298,0 | 297,3 | 299,9 | 301,9 | 297,4 | 296,7 |
| $s'''$..... | 267,0 | 218,5 | 220,7 | 343,2 | 427,9 | 1018,2 | 730,9 | 1084,3 | 887,2 | 686,2 | 973,7 | 321,2 |
| Q''..... | 9234,3 | 5361,7 | 5350,6 | 9965,4 | 13567,3 | 35816,3 | 25395,8 | 40789,2 | 35829,4 | 24248,8 | 29699,5 | 15597,4 |
| $\lambda''$..... .. . | 301,6 | 304,8 | 310,3 | 300,6 | 301,9 | 301,8 | 306,9 | 305,5 | 307,6 | 310,7 | 307,4 | 303,0 |
| $q'$..... ..... | 44,7 | 45,3 | 45,4 | 45,0 | 44,9 | 45,3 | 45,1 | 45,3 | 45,1 | 45,1 | 45,4 | 44,3 |
| L..... | 256,9 | 259,5 | 264,9 | 255,6 | 257,0 | 256,5 | 261,8 | 260,2 | 262,5 | 265,6 | 262,0 | 258,7 |

Les valeurs de $\lambda$, $\lambda'$, $\lambda''$, L, données par ces douze expériences ne sont pas immédiatement comparables, parce qu'elles se rapportent à des conditions qui sont loin d'être identiques. Ainsi :

1° Les températures moyennes $\frac{\theta + \theta'}{2}$ du calorimètre de vaporisation ont varié de 7°,80 à 16 degrés; par suite, les pressions moyennes, sous lesquelles nous *admettons* que l'ébullition s'est faite dans chaque expérience, ont varié de 4230 millimètres à $5616^{mm},3$.

2° Les températures initiales $\theta$ de l'ammoniaque liquide ont changé de 10°,23 à 17°,34; par suite, les pressions sous lesquelles l'ébullition a commencé ont varié de 4610 millimètres à 5850 millimètres.

3° Mais il y a une cause d'incertitude qui exerce peut-être une influence prépondérante, sans qu'il soit possible d'apprécier son effet dans chaque expérience. Elle provient de ce que l'ammoniaque, de même que la plupart des substances très-volatiles que j'ai eu occasion d'examiner, bout très-irrégulièrement avec soubresauts violents, de telle sorte que la température de l'ammoniaque liquide dans notre appareil est souvent très-supérieure à celle pour laquelle la force élastique de sa vapeur devrait vaincre la résistance de la pression qui s'exerce sur elle. J'ai déjà beaucoup insisté sur ce fait à l'occasion de mes expériences sur les forces élastiques de la vapeur d'ammoniaque saturée à diverses températures (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 611). Je la retrouve de la manière la plus marquée dans les expériences actuelles, car le petit manomètre à air comprimé, au lieu de suivre une marche descendante régulière comme cela devrait être, présente des oscillations capricieuses, et celles-ci sont plus fréquentes et plus étendues dans certaines expériences que dans d'autres, sans qu'il soit possible d'en assigner la cause. Il résulte de là qu'il est difficile d'indiquer avec certitude la

force élastique moyenne sous laquelle l'ébullition a lieu dans chaque expérience, et par suite la température qui y correspond.

Nous avons admis que l'ébullition avait lieu à la température moyenne $\frac{\theta + \theta'}{2}$ du calorimètre de vaporisation, et que la vapeur sortait de ce calorimètre, saturée pour cette température et avec la force élastique $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$ qui lui correspond. Si cette hypothèse était parfaitement exacte, nous pourrions déduire la valeur de $k$, c'est-à-dire la chaleur absorbée par la détente et la circulation du gaz dans le second calorimètre, des observations faites sur ce calorimètre.

On a, en effet,

$$k = -M\tau - P \times 0{,}5084 \left( \frac{\theta + \theta'}{2} - \frac{\tau + \tau'}{2} \right).$$

J'ai inscrit sur le tableau page 422 les valeurs de $k$ que j'ai obtenues ainsi pour chaque expérience. Mais on reconnaît immédiatement que ces valeurs, très-petites par rapport à la quantité totale de chaleur perdue par les deux calorimètres, sont très-irrégulières, et qu'elles sont bien plutôt produites par les irrégularités de l'ébullition et par l'inexactitude de l'hypothèse sur la température que la vapeur possède à la sortie du premier calorimètre, que par la petite absorption de chaleur produite par la détente.

J'ai dit plus haut que la cause principale d'incertitude dans ces expériences provient de l'irrégularité extrordinaire de l'ébullition de l'ammoniaque liquide, ébullition qui se fait pour ainsi dire avec intermittence et par soubresauts, de sorte qu'il est difficile de dire pour chaque expérience que l'ébullition a eu lieu sous telle pression.

On évite complétement cette cause d'incertitude quand on fait l'expérience dans l'appareil décrit page 405 et représenté par les *fig.* 8 et 9. La marche des expériences est

alors très-régulière, et les oscillations du manomètre sont très-faibles. Malheureusement je n'ai plus retrouvé les procès-verbaux de ces expériences.

*Expériences pour déterminer la chaleur absorbée par la détente du gaz ammoniac conservant son mouvement.*

J'employais un appareil semblable à celui que j'ai décrit *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 844, et qui est représenté *fig.* 13 de la *Planche IV* jointe à ce volume. Je n'ai pas utilisé cet appareil lui-même, parce qu'il exigeait une trop grande quantité de gaz qu'il eût été difficile d'obtenir pour quelques-uns des gaz sur lesquels j'ai opéré. J'ai fait construire un appareil plus petit pour lequel j'ai choisi l'un des réservoirs de la *fig.* 21 de la *Planche III*, dont la capacité n'est que de $6^{lit},418$.

Je remplis le réservoir de gaz ammoniac sec à l'aide de l'appareil Carré, modifié comme je l'ai dit p. 414; je prends les précautions nécessaires pour que le gaz soit à l'état de pureté parfaite. Je l'introduis à une pression notablement inférieure à celle qui déterminerait la liquéfaction de l'ammoniaque à la température que possède l'appareil calorimétrique.

Je détache alors l'appareil, je le dispose pour l'expérience calorimétrique, et j'opère exactement comme il a été dit (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 752).

Voici les données de l'appareil :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Poids du calorimètre en laiton avec ses appendices..... | $4592^{gr},65$; | valeur en eau.. | 431,26 |
| Poids de l'eau mise dans le calorimètre..... | | | 2663,20 |
| | | | $M = 3094,46$ |

Le poids de l'air qui remplirait ce réservoir à zéro et sous la pression F se calcule à l'aide de la formule

$$\pi = 0,16662\,(AF + BF^2 + CF^3),$$

pour laquelle on a

$$\log A = \bar{2},7047569$$
$$\log B = \bar{8},3347796$$
$$\log C = \overline{12},1804189$$

Le poids du gaz ammoniac qui remplirait cette capacité serait donné par la formule

$$\pi = 0,16662 \times 0,5894\,(AF + BF^2 + CF^3);$$

mais on suppose alors que le gaz ammoniac suit la même loi de compressibilité que l'air atmosphérique. Cela n'est certainement pas exact, mais l'erreur qui en résulte ne peut pas influencer sérieusement le résultat que nous cherchons.

Soient :

F la pression initiale du gaz exprimée en millimètres de mercure;

H la pression finale, qui est celle de l'atmosphère extérieure;

Π le poids en grammes du gaz qui remplit primitivement l'appareil;

$\pi$ le poids du gaz qui y reste à la fin;

$\theta$ la température initiale du calorimètre;

$\theta'$ sa température finale;

$\Delta\theta$ l'abaissement de température qu'a subi le colorimètre pendant l'expérience après correction des effets produits par les causes extérieures.

Nous supposons que la totalité du gaz s'est échappée à la température moyenne $\frac{\theta + \theta'}{2}$ du calorimètre.

La perte de chaleur $M\Delta\theta$ que le calorimètre a subie doit être augmentée :

1° De la quantité de chaleur $s$ que le gaz sorti a perdue en descendant de $\theta$ à $\frac{\theta+\theta'}{2}$, laquelle est représentée par

$$s=(\Pi-\pi)\,0{,}5084\left(\theta-\frac{\theta+\theta'}{2}\right);$$

2° De la quantité de chaleur $s'$ que le gaz resté dans l'appareil a perdue en descendant de $\theta$ à $\theta'$; celle-ci est

$$s'=\pi\times 0{,}5084\,(\theta-\theta').$$

Les quantités $s$ et $s'$ sont généralement si petites qu'on pourrait les négliger sans erreur sensible.

On a donc

$$Q=M\Delta\theta+s+s'.$$

Désignons par $y$ l'excès de température que le poids $\Pi$ de gaz ammoniac devrait avoir sur le calorimètre pour lui communiquer une quantité de chaleur Q, nous aurons

$$\Pi\times 0{,}5084\times y=Q,$$

d'où

$$y=\frac{Q}{\Pi\times 0{,}5084}.$$

Enfin, désignons par $\varepsilon$ l'équivalent mécanique de la chaleur, spécial pour l'ammoniaque dans les conditions de température, de pression et de mouvement où ce gaz se trouve dans nos expériences, nous aurons (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 877) :

$$Q=\frac{10333}{1{,}2932\times 0{,}5894}\,\frac{\Pi-\pi}{\varepsilon}\left(1-\alpha\,\frac{\theta+\theta'}{2}\right),$$

d'où

$$\varepsilon = \frac{10333}{1,2932 \times 0,5894} \frac{\Pi - \pi}{Q} \left(1 - \alpha \frac{\theta + \theta'}{2}\right).$$

Cette valeur de $\varepsilon$ est donnée comme résultat final dans le tableau qui suit :

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| F..... | 2277mm,49 | 3562,27 | 3855,35 | 4535,25 |
| H..... | 763mm,71 | 761,23 | 764,45 | 758,79 |
| $\Pi$..... | 10gr,556 | 16,380 | 17,657 | 20,971 |
| $\pi$..... | 3gr,536 | 3,494 | 3,479 | 3,500 |
| $\theta$..... | 20°,260 | 22,826 | 24,066 | 21,370 |
| $\theta'$..... | 20°,279 | 22,673 | 23,802 | 20,705 |
| $\frac{\theta + \theta'}{2}$..... | 20°,269 | 22,749 | 23,934 | 21,037 |
| $\theta - \frac{\theta + \theta'}{2}$.. | −0°,009 | +0,077 | +0,132 | +0,333 |
| $\Delta\theta$..... | −0°,10523 | −0,18145 | −0,21381 | −0,27077 |
| M$\Delta\theta$..... | −325,63 | −561,51 | −661,65 | −837,89 |
| $s$..... | +0°,03 | −0,50 | −0,95 | −2,96 |
| $s'$..... | +0°,03 | −0,27 | −0,47 | −1,19 |
| Q..... | −325,57 | −562,28 | −663,07 | −842,04 |
| $\gamma$..... | 60°,67 | 67,52 | 73,87 | 78,98 |
| F − H..... | 1513mm,78 | 2801,04 | 3090,90 | 3776,46 |
| $\frac{Q}{F - H}$..... | 0,2151 | 0,2007 | 0,2145 | 0,2228 |
| $f_\theta$..... | 6442mm,0 | 7000,0 | 7274,0 | 6682,0 |
| $\frac{F}{f_\theta}$..... | 0,3535 | 0,5089 | 0,5300 | 0,6787 |
| $\varepsilon$..... | 314,18 | 336,84 | 315,61 | 303,11 |

Dans ce tableau, $f_\theta$ représente la force élastique de la vapeur d'ammoniaque saturée à la température $\theta$; par suite, $\frac{F}{f_\theta}$ représente la fraction de saturation de ce gaz au commencement de chaque expérience.

Les valeurs de F — H ont varié de 1514 millimètres à 3776 millimètres; le rapport $\frac{Q}{F-H}$ ne montre pas de variation assignable; les différences que l'on remarque peuvent être attribuées aux erreurs inévitables dans des expériences où l'on obtient de si faibles variations thermométriques. J'admets donc :

$$\text{Moyenne de } \frac{Q}{F-H} = 0{,}2133,$$

$$\text{Moyenne de } \varepsilon = 317{,}4.$$

C'est cette valeur de $\varepsilon$ que j'ai admise dans les calculs de la page 419.

---

*Éther chlorhydrique liquide.*

J'emploie le même appareil que celui qui m'a servi pour l'ammoniaque liquide, et je procède de même. Je donne ici les éléments nécessaires au calcul des expériences.

La densité de l'éther chlorhydrique à zéro est 0,921; je ne connais pas les variations que cette densité subit avec la température.

La densité *théorique* de l'éther chlorhydrique gazeux est 2,2268.

La chaleur spécifique moyenne de l'éther chlorhydrique liquide entre — 27°,6 et + 4°,5 est C = 0,4276. Je ne connais pas cette chaleur spécifique pour des températures plus élevées, c'est-à-dire entre + 18 degrés et + 20 degrés qui se présentent dans mes expériences actuelles; mais je ne pense pas m'éloigner beaucoup de la vérité quand je la pose égale à 0,450.

La chaleur spécifique en poids de la vapeur d'éther chlorhydrique est $c = 0{,}27376$ (*Mémoires de l'Académie des Sciences,* t. XXXI, p. 147).

*Les forces* élastiques de la vapeur d'éther chlorhydrique

à saturation pour les diverses températures se déterminent facilement à l'aide de la table inscrite page 446 du tome XXXI des *Mémoires de l'Académie*.

Je donne, dans le tableau suivant, les résultats obtenus dans trois expériences. Les éléments qui y sont inscrits sont les mêmes que dans le tableau pour l'ammoniaque, et ils sont représentés par les mêmes lettres.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| P | 119gr,15 | 118,8 | 69,70 |
| P′ | 118gr,636 | 118,28 | 68,987 |
| P — P′ | 0gr,516 | 0,52 | 0,713 |
| $\theta$ | 23°,177 | 22,184 | 23,484 |
| $\theta'$ | 19°,162 | 17,978 | 21,020 |
| $\frac{\theta+\theta'}{2}$ | 21°,169 | 20,081 | 22,252 |
| $F_\theta$ | 1116mm,0 | 1080,0 | 1123,0 |
| $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$ | 1040mm,0 | 1000,0 | 1082,0 |
| $\Delta\theta$ | —3°,5877 | —3,5129 | —2,0844 |
| $M\Delta\theta$ | —10662,2 | —10439,9 | —6194,5 |
| $p$ | 2gr,37 | 1,31 | 3,45 |
| $\tau$ | 18°,811 | 16,616 | 23,520 |
| $\tau'$ | 18°,887 | 17,091 | 22,572 |
| $\frac{\tau+\tau'}{2}$ | 18°,849 | 16,853 | 22,996 |
| $\Delta\tau$ | +0°,1896 | +0,08273 | —0,0794 |
| $M'\Delta\tau$ | +12,28 | +53,61 | —51,47 |
| $M\Delta\theta + M'\Delta\tau$ | —10649,9 | —10386,3 | —6245,97 |

$M\Delta\theta + M'\Delta\tau$ représente l'absorption totale de chaleur signalée par l'expérience. Retranchons d'abord l'effet produit par le poids P — P′ d'éther chlorhydrique gazeux qui existe dans l'appareil au commencement de l'expérience, et se compose de vapeur d'éther chlorhydrique saturée à la

température $\theta$. Ce gaz sort de l'appareil à la température $\frac{\tau+\tau'}{2}$, après s'être détendu depuis la pression $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$ jusqu'à celle H de l'atmosphère.

Par suite de son abaissement de température, ce gaz perd une quantité de chaleur

$$s = (P - P') \times 0,2738 \left(\theta - \frac{\tau+\tau'}{2}\right);$$

cette quantité est si petite qu'elle pourrait être négligée.

La perte de chaleur provenant de la détente est

$$q = \frac{10333}{1,2932 \times 2,2268} \frac{P - P'}{\varepsilon} \left(1 + \alpha \frac{\tau+\tau'}{2}\right).$$

Je ne connais pas la valeur de $\varepsilon$ pour la vapeur de l'éther chlorhydrique, et il serait difficile de la déterminer par mes procédés, qui exigent toujours une détente assez considérable. Mais comme il s'agit ici d'une correction très-petite, je poserai arbitrairement

$$\varepsilon = 400,0.$$

La quantité de chaleur absorbée par P' d'éther chlorhydrique liquide, dans les conditions de l'expérience, est

$$Q = M\Delta\theta + M'\Delta\tau + s - q.$$

Q est donc *la quantité de chaleur que le poids* P' *d'éther chlorhydrique liquide à la température* $\theta$ *et sous la pression* $F_\theta$ *absorbe quand il descend à la température* $\frac{\theta+\theta'}{2}$, *puis qu'il se transforme en vapeur saturée à la température* $\frac{\theta+\theta'}{2}$ *et sous la pression* $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$, *enfin qu'il se détend à la pression* H *de l'atmosphère et s'écoule avec la vitesse acquise et à la température* $\frac{\tau+\tau'}{2}$.

Cette quantité, rapportée à 1 gramme, serait

$$\lambda = \frac{Q}{P'}.$$

Si l'éther chlorhydrique gazeux sortait de l'appareil avec la température $\frac{\theta + \theta'}{2}$, que nous admettons à sa sortie du premier calorimètre avant sa détente, le second calorimètre n'aurait pas subi une perte de chaleur représentée par

$$s' = P' \times 0,2738 \left( \frac{\theta + \theta'}{2} - \frac{\tau + \tau'}{2} \right),$$

et la perte totale de chaleur faite par les deux calorimètres serait alors

$$M\Delta\theta + M'\Delta\tau + s - q + s'.$$

Il faudrait retrancher de cette dernière quantité la chaleur $q'$ que l'éther gazeux, comme vapeur saturée à la température $\frac{\theta + \theta'}{2}$, absorbe pour se détendre de la force élastique $F_{\frac{\theta + \theta'}{2}}$ à H sans changer de température, et l'on aura la quantité de chaleur Q″ qu'un poids P′ d'éther chlorhydrique liquide à $\theta^o$ absorbe, pour se transformer en vapeur saturée à la température $\frac{\theta + \theta'}{2}$ et s'échappant dans l'atmosphère avec la vitesse acquise,

$$Q'' = M\Delta\theta + M'\Delta\tau - s - q - s' - q',$$

par suite

$$\lambda'' = \frac{Q''}{P'}.$$

Je n'ai pas les éléments pour connaître la valeur de $q'$, mais comme elle est nécessairement très-petite, nous la négligerons.

Enfin nous aurons la chaleur totale de vaporisation L si nous ajoutons à $Q''$ la quantité de chaleur qui élèverait $P'$ d'éther liquide de zéro à $\theta$, laquelle est $P' \times 0,450 \times \theta$.

Par suite

$$Q''' = M\Delta\theta + M'\Delta\tau - s - q - s' - q' + P' \times 0,450 \times \theta,$$

$$L = \frac{Q'''}{P'}.$$

J'inscris toutes ces valeurs successivement dans le tableau suivant :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| $M\Delta\theta + M'\Delta\tau$..... | −10649,9 | −10386,29 | −6245,97 |
| $s$..... | 0,61 | 0,90 | 0,09 |
| $q$..... | 4,95 | 4,92 | 6,94 |
| Q..... | −10645,6 | −10382,3 | −6239,1 |
| $\lambda$..... | 89,73 | 87,73 | 90,44 |
| $s'$..... | 75,36 | 104,54 | −14,05 |
| $Q''$..... | 10720,96 | 10486,84 | 6225,05 |
| $\lambda''$..... | 90,37 | 88,66 | 90,24 |
| $Q'''$..... | 11958,3 | 11667,6 | 6954,95 |
| L..... | 100,79 | 98,66 | 100,81 |

Ainsi nous trouvons pour la chaleur totale de vaporisation de l'éther chlorhydrique sous la pression $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$,

| | L | $F_{\frac{\theta+\theta'}{2}}$ |
|---|---|---|
| | | mm |
| I..... | 100,79 | 1040,0 |
| II..... | 98,66 | 1000,0 |
| III..... | 100,81 | 1082,0 |
| Moyenne = | 100,09 | 1041,0 |

On trouve dans les *Mémoires de l'Académie*, t. XXXI,

p. 912, deux déterminations que j'ai faites de la chaleur totale de vaporisation de l'éther chlorhydrique sous la pression de l'atmosphère, c'est-à-dire la quantité de chaleur que 1 gramme d'éther chlorhydrique liquide à zéro prend pour passer à l'état de vapeur saturée sous la pression de 760 millimètres, par conséquent à la température de + 12°, 50. Je l'ai trouvée de 97,70. Cette valeur concorde avec celles que je viens de trouver par une méthode pour ainsi dire opposée, et qui se rapportent à des pressions plus élevées.

---

J'ai dit, au commencement de ce Mémoire, que je n'avais rien retrouvé de mes expériences sur l'acide sulfureux liquide, sur les éthers méthylique et métylchlorhydrique, ni sur l'acide sulfhydrique. Je n'en parlerai donc pas, mais je pense qu'il peut être utile de faire connaître quelques dispositions spéciales d'appareils que j'avais imaginées pour ces recherches.

Les *fig.* 11 et 12 de la *Pl. III* représentent l'appareil que j'employais pour la liquéfaction de quelques-unes de ces substances, notamment de celles qu'il n'est pas facile de recueillir préalablement à l'état gazeux. La *fig.* 12 représente l'appareil en plan; la *fig.* 11 en montre l'élévation.

Quatre cylindres en laiton A, B, C, D sont placés, horizontalement, l'un à côté de l'autre. Leur diamètre est de 6 centimètres, et leur longueur de 36 centimètres; leur capacité est donc d'environ 1 litre. Les cylindres portent des tubulures munies de robinets des deux côtés, et ces tubulures se joignent à deux tubes métalliques *bc* et *fg* qui communiquent en R et R′ avec une pompe foulante à mercure.

Cette pompe se compose d'un corps de pompe P dans lequel se meut un piston plein, communiquant par un con-

duit horizontal avec un second corps Q, exactement de même capacité. Le cylindre Q est surmonté d'une bride boulonnée, portant deux tubulures munies de robinets R et R′. Le jeu de ces robinets, que l'on manœuvre à la main, remplace l'effet des soupapes des pompes ordinaires. L'une des tubulures R communique avec le tube horizontal *bc*; l'autre R′ communique avec le tube *fg*.

Le récipient dans lequel on veut recueillir le gaz liquéfié est ajusté hermétiquement sur la tubulure *hi*. L'appareil chimique dont le gaz se dégage est ajusté en *a* sur la tubulure *ab*; il est d'ailleurs muni de ses flacons laveurs ou épurateurs. En *d* se trouve une tubulure terminée par un tube de verre qui plonge dans du mercure placé dans une éprouvette à pied G, laquelle fait l'office d'une soupape de sûreté.

Je vais indiquer brièvement la manière d'opérer.

Il faut commencer par purger d'air la totalité de l'appareil. A cet effet, on met la tubulure $r''k$ en communication avec la machine pneumatique;

On ouvre les robinets $r''$, $r_1$, $r_2$, $r_3$, $r_4$, R;

On maintient fermé le robinet $r'''$.

La machine pneumatique fait le vide dans tout le système. On ouvre alors très-doucement le robinet $r'''$, qui laisse pénétrer lentement du gaz, et l'on continue à faire fonctionner la machine pour expulser l'air le plus complétement possible; enfin on ferme le robinet $r''$.

Il faut maintenant remplir l'appareil de gaz sous une pression suffisante pour obtenir la liquéfaction. On commence par ouvrir lentement le robinet $r'''$, pour que tout le gaz débité par l'appareil chimique se rende dans les récipients et y amène le gaz à la pression de l'atmosphère; on continue ensuite à y refouler le gaz à l'aide de la pompe foulante à mercure.

A cet effet, on ferme les robinets $r_1$, $r_2$, $r_3$ et $r_4$; on maintient ouvert le système des robinets $r'_1$, $r'_2$, $r'_3$ et $r'_4$,

ainsi que le robinet $r'''$. Quant aux robinets R et R′ de la pompe, un aide les manœuvre à la main.

Le robinet R étant ouvert et R′ fermé, on soulève le piston de la pompe jusqu'à son arrêt : le mercure passe alors en entier dans le corps de pompe P, et le second cylindre Q se remplit de gaz sous la pression de l'atmosphère. On ferme le robinet R, on ouvre R′, et l'on fait descendre le piston jusqu'au fond. Le gaz est ainsi refoulé dans les récipients. On ferme R′, on ouvre R, on recommence la même manœuvre, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'appareil chimique cesse de fournir du gaz. On parvient ainsi à remplir tout le système de gaz plus ou moins comprimé. Mais il peut se faire que la pression ne soit pas encore assez grande pour déterminer la liquéfaction dans le récipient destiné à l'expérience et fixé à la tubulure *hi*, même lorsque ce récipient est plongé dans un mélange réfrigérant.

Il faut maintenant faire passer le gaz des récipients A, B, C dans le seul récipient D. On ferme les robinets $r'''$ et $r_4$, de plus les robinets $r'_1$, $r'_2$ et $r'_3$. On laisse ouvert $r'_4$.

En faisant jouer la pompe dans les conditions que j'ai énoncées, on fait passer le gaz des récipients A, B, C dans le récipient D et dans l'appareil destiné à l'expérience.

Pour faciliter la liquéfaction dans cet appareil, on l'a plongé dans de la glace, ou dans un mélange réfrigérant si cela est nécessaire. Si l'appareil est celui qui est représenté par la *fig.* 7, on ouvre très-faiblement la vis pour permettre à une très-petite quantité de gaz de s'échapper par l'orifice capillaire *m*. C'est un moyen de faire sortir la petite quantité d'air qui peut encore rester avec le gaz et qui retarderait beaucoup la liquéfaction, en s'acccumulant dans l'appareil final.

Cette disposition m'a rendu de grands services, surtout pour la liquéfaction du gaz sulfhydrique, qu'il est toujours difficile de réaliser. Elle réussit aussi très-bien pour le protoxyde d'azote et pour l'acide carbonique.

On peut remplacer la pompe à mercure avec robinet par une pompe à mercure avec soupapes, semblable à celle que j'ai employée anciennement (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI); mais les robinets manœuvrés à la main présentent plus de sécurité, surtout pour les gaz solubles dans l'eau et qu'on ne peut pas dégager en grande quantité.

---

Je terminerai en donnant la description d'un purificateur métallique que j'emploie souvent, à la place de nos flacons laveurs ordinaires, pour les gaz que je dois préparer en grande quantité. Cet appareil est représenté *fig.* 13; il n'est applicable qu'aux gaz qui n'attaquent pas le laiton.

Sur une base horizontale AD″ sont fixés hermétiquement, avec interposition de cuir ou de mastic, trois cylindres de laiton ABCD, A′B′C′D′, A″B″C″D″. Dans chacun de ces cylindres se trouve une cloche, fermée en haut et maintenue sur la base par une monture à baïonnette laissant un intervalle d'un millimètre environ entre le bord de la cloche et le fond. On remplit l'intervalle annulaire, entre la cloche et le cylindre extérieur, de matières absorbantes, réduites en petits fragments (chlorure de calcium, alcalis caustiques, chaux, etc., etc.). Les fonds supérieurs des cylindres sont fermés par des plaques portant des tubulures à robinet R, R′, R″, sur lesquelles sont soudés des tubes métalliques qui conduisent le gaz du haut d'une cloche au bas de la cloche suivante.

Le tube *ab* doit être mis en communication avec l'appareil qui dégage le gaz. La dernière tubulure R″ est ajustée au réservoir qui doit recevoir le gaz, ou à la pompe foulante qui le comprimera dans le récipient où on veut le liquéfier.

Pour se servir de l'appareil, on commence par le purger d'air à l'aide de la machine pneumatique adaptée à la tu-

bulure R″, le robinet $R_1$ étant fermé. Puis, quand le vide est à peu près parfait, on ouvre très-peu le robinet $R_1$ pour laisser pénétrer le gaz, et l'on continue à pomper. Quand on suppose que l'air est complétement expulsé, on ferme le robinet R″ et l'on fait entrer le gaz, successivement, jusqu'à ce qu'il ait pris la pression de l'atmosphère; enfin, on met le système en communication avec le récipient où l'on veut le recueillir et qui a été également purgé d'air.

Le gaz est toujours amené en haut des cloches, et il traverse les matières épurantes sur tout le pourtour de la section annulaire. Ces matières agissent donc plus activement que dans nos flacons laveurs où le gaz prend toujours la route qui lui présente le moins de résistance. De plus, on est sûr d'obtenir un gaz très-purgé d'air, ce que l'on peut à peine espérer avec nos flacons remplis de matières poreuses.

# TABLE DES MATIÈRES.

## TOME XXIV (4e SÉRIE).

Pages.

Mémoire sur les raies brillantes du spectre de l'atmosphère solaire et sur la constitution physique du soleil; par M. G. RAYET..... 5

Sur les aqueducs romains; par M. BELGRAND..... 81

Études expérimentales sur la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore; par M. GEORGES LEMOINE..... 129

Sur les lois des tensions de dissociation des composés chimiques; par M. PESLIN..... 208

Sur le spectre de la vapeur d'eau; par M. J. JANSSEN..... 215

Note sur les explosions des chaudières à vapeur; par M. MELSENS..... 218

Sur le tétraphénol; par M. H. LIMPRICHT. (Extrait par M. AD. WURTZ.)..... 222

Transformation de l'acide formique en aldéhyde méthylique; par MM. AD. LIEBEN et A. ROSSI. (Extrait par M. AD. WURTZ.)..... 223

Instruction pouvant servir à l'établissement des observatoires météorologiques; par M. V. REGNAULT. (*Pl. I*).. 225

Sur un nouveau manomètre pour mesurer les hautes pressions des gaz; par M. V. REGNAULT. (*Pl. I*)..... 258

Recherches sur le développement d'une mucédinée dans un milieu artificiel; par M. RAULIN..... 266

Études physiologiques sur la graine de vers à soie; par M. E. DUCLAUX..... 290

Recherches sur l'état solide; par M. J. MOUTIER . . . . . .

Sur la détente statique des gaz; par M. V. REGNAULT. (*Pl. II*) . . . . . .

Sur la chaleur absorbée par la vaporisation de quelques substances très-volatiles; par M. V. REGNAULT. (*Pl. III*).

TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXIV (4e série) . . . . . .

---

## PLANCHES.

*Pl. I.* — Instruction pouvant servir à l'établissement des observat météorologiques. — Nouveau manomètre pour mesure hautes pressions des gaz.

*Pl. II.* — Sur la détente statique des gaz.

*Pl. III.* — Sur la chaleur absorbée par la vaporisation de quelques stances très-volatiles.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-QUATRIÈME (4e SÉRI

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

*s. par M. V. Re... Manomètre*
*les hautes pressions des gaz.*
*V. Regnault.*

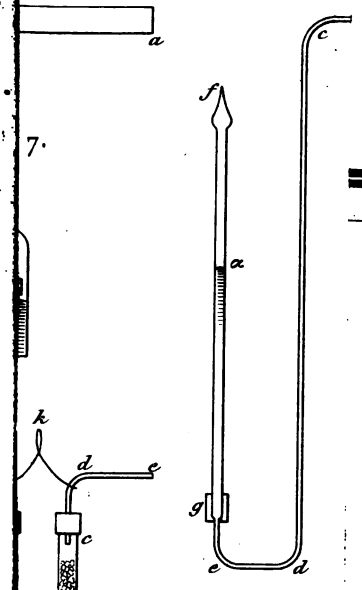



Fig. 1.

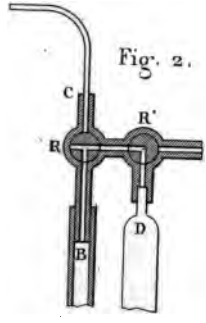
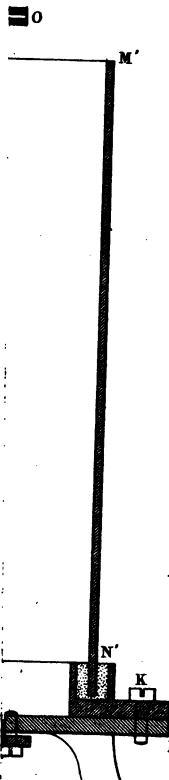



Fig. 2.



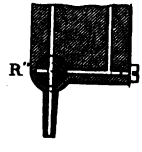
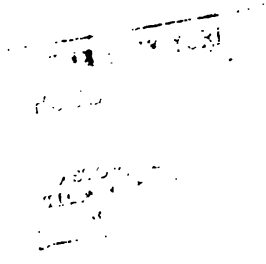




Fig. 3.

Dulos sc.



*V. Regnault*

Fig. 5.

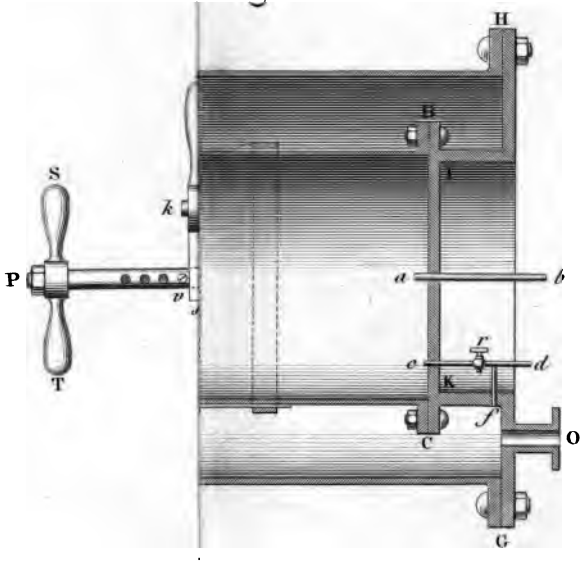
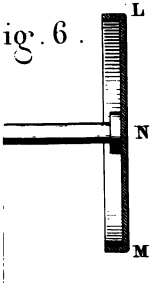
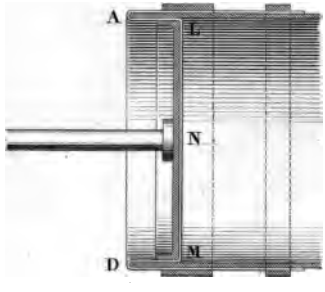


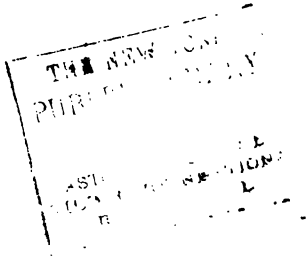

Fig. 8.

ig. 6.



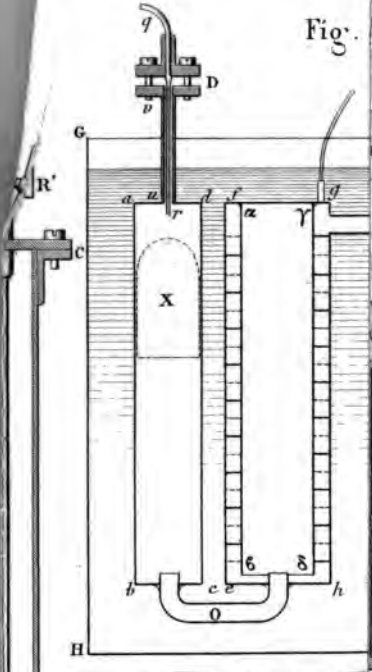



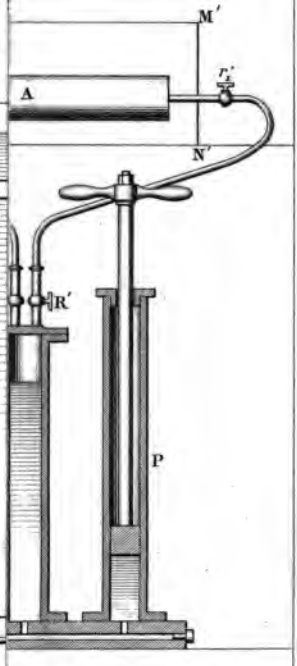

Dulos sc



*substances très-volu*

Fig. 11.




F. 13.

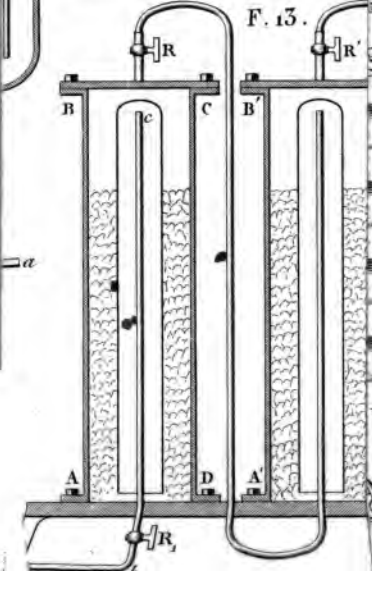
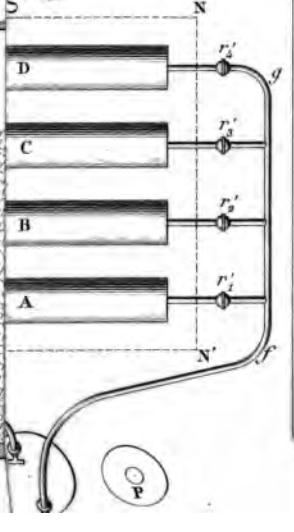
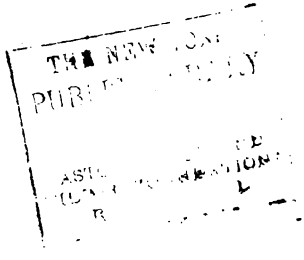



Fig. 12





AUG 9 - 1939